

ЗАПОРІЗЬКА ДЕРЖАВНА ІНЖЕНЕРНА АКАДЕМІЯ
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ІМ. І.М. ФРАНЦЕВИЧА
НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

СКАЧКОВ ВІКТОР ОЛЕКСІЙОВИЧ

УДК 620.22:539.4:669.02

ДИСЕРТАЦІЯ

**НАУКОВО-ТЕХНІЧНІ ОСНОВИ ФОРМУВАННЯ
ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ
КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ
ВУГЛЕЦЮ**

05.16.06 - порошкова металургія і композиційні матеріали

13 - Механічна інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне
джерело

_____ В.О. Скачков

АНОТАЦІЯ

Скачков В.О. Науково-технічні основи формування функціональних властивостей композиційних матеріалів на основі вуглецю. Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття вченого ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.16.06 – порошкова металургія і композиційні матеріали. Робота виконана у Запорізькій державній інженерній академії Міністерства освіти і науки України, м. Запоріжжя. захист відбудеться на засіданні спеціалізованої вченої ради Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, 2018 р.

Дисертаційна робота присвячена розв'язанню науково-прикладної проблеми розробки науково-технічних основ формування структури і властивостей композиційних матеріалів, математичному моделюванню технологічних і фізико-хімічних процесів, що є основою технології вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів.

Мета досліджень. Встановити науково-технічні основи формування структури композиційних матеріалів на основі вуглецю з метою забезпечення заданих функціональних характеристик. Розробити методи управління технологічними режимами по основних стадіях виробництва ВВКМ і спрогнозувати фізико-механічні і функціональні характеристики.

Для проведення досліджень використовувалися стандартні методи: визначення в'язкості зв'язуючого проводилося відповідно до ГОСТ 9070-75 на вискозиметрі ВЗ-246; характеристики міцності визначалися відповідно до ГОСТ 25.601-80, ГОСТ 25.604-82; коефіцієнти тертя і інтенсивність зносу визначалися на машині тертя 2070 СМТ – 1М; питомий електричний опір визначався двохзондовим методом на приладі Р – 380; рентгеноструктурні параметри визначалися за відомою методикою на установці ДРОН-2У; мікроструктурні дослідження проводилися на електронному растровому мікроскопі РЭМ – 200.

Для проведення окремих досліджень розроблено спеціальні методики: методика розрахунку процесів вакуумно-компресійного просочення пористих композиційних матеріалів, методика прогнозування коефіцієнтів тертя і інтенсивності зносу; методика визначення вмісту піровуглецю по товщині ущільнених ВВКМ з газової фази; методика дослідження ерозійної стійкості ВВКМ в високоенергетичних потоках газу; вдосконалена методика прогнозування властивостей пружності та міцності, коефіцієнтів лінійного термічного розширення і коефіцієнтів теплопровідності.

Обробка результатів експериментів проводилася методами статистичного і регресійного аналізу з використанням комп'ютерної техніки, адекватність розрахунків оцінювалася за критерієм Фішера.

Наукова новизна отриманих результатів:

- Ретельно вивчено вплив основних технологічних параметрів на структуру і характеристики вуглепластикових заготовок на основі новолачних та резольних зв'язуючих. Побудовано регресійну модель для уточнення технологічних параметрів, що забезпечують технічні вимоги на зразки з вуглепластика. Адекватність побудованої моделі оцінювали за критерієм Фішера.

- Вперше розв'язано проблему підвищення якості заготовок, вузлів та елементів конструкції вуглепластика, що стверділі в автоклавах з аеродинамічним нагрівом шляхом розробки моделі управління температурними режимами процесів ствердіння і експериментальної перевірки, що дозволило підвищити на 15% вихід годного.

- Встановлено закономірності зміни механічних і теплофізичних характеристик в процесі високотемпературної обробки (карбонізації) вуглепластиків на основі фенолоформальдегідних зв'язуючих. Розроблена методика і побудовано алгоритм прогнозування пружних та теплофізичних властивостей і характеристик міцності вуглепластикових заготовок в процесі карбонізації, які базуються на рішенні статистичної крайової

задачі мікромеханіки композиційних матеріалів з урахуванням термохімічних перетворень компонентів композиційних матеріалів.

- Вперше запропоновано процес профілізації пористої структури карбонізованих ВВКМ. Розроблена математична модель процесу профілізації в проточному термохімічному реакторі в середовищі діоксиду вуглецю

- Визначено механізм гомогенно-гетерогенного процесу ущільнення пористої структури карбонізованих вуглепластиків. Розроблена математична модель газофазного процесу ущільнення пористих ВВКМ з урахуванням реального розподілу пористої структури карбонізованих вуглепластиків..

- Вперше встановлено, що зі збільшенням мікродеформації пірографіту межа міцності на вигин пірографіту лінійно зростає з 6,0 до 24,0 МПа, зменшується з 23,0 до 20,5 МПа зі збільшенням міжплощинної відстані d_{002} , має екстремальну характеристику від величини розміру кристалітів.

- Вдосконалена структура карбонізованих ВВКМ шляхом заповнення фторопластом Ф4 пористого об'єму із застосуванням вакуумно-компресійного способу просочення.

Практичне значення. Впровадження розроблених алгоритмів управління температурно-часовими режимами в процесі карбонізації вуглепластика для трьох видів серійних виробів для ракетно - космічного комплексу забезпечили зниження дефектоутворення на 15%, скорочення матеріально-енергетичних витрат з річним економічним ефектом 553100 грн. на рік.(Акт впровадження від 20.09. 2011р ПАО «Укрграфіт»).

В умовах ДЗ «Вуглекомполит» проведено дослідне відпрацювання процесів силиціювання ВВКМ, встановлено параметри процесів просочення розплавом кремнію і карбідизації. (Акт від 14.11.2012р).

Силиційований ВВКМ використано в якості зносостійкого покриття в ежекторах. Випробування таких ежекторів показало підвищення ресурсу

в 62 рази в порівнянні з штатним варіантом. Ежектор зі зносостійким покриттям рекомендовано для промислового використання в умовах ВАТ «Укрграфіт».(Акт від 08.08. 2008р).

Запропоновано удосконалення структури фрикційних матеріалів. Проведена їх дослідна апробація для гальмівних колодок дискових гальм автомобілів (Акт від 16.09.2011р , ОАО «Укрграфит»).

Результати роботи пройшли дослідну апробацію і впровадження на УкрНДІТМ. (Акт від 12.12.2014р., УкрНДІТМ).

Загальні науково-методичні і прикладні результати знайшли використання в учбовому процесі Запорізької державної інженерної академії в лекційних курсах і проведенні практичних занять при підготовці бакалаврів, фахівців і магістрів (Акт від 06.10.2014р).

У відомих роботах досліджені питання сухого тертя металів і сплавів, композиційних полімерних антифрикційних і фрикційних матеріалів, неорганічних композиційних матеріалів. Триботехнічні характеристики, методи формування їх структури і компонентного складу досліджені недостатньо повно і науково обгрунтовано.

У достатній кількості робіт викладено науково-технічні і технологічні питання отримання вуглепластикових заготовок, процесів карбонізації і газофазного ущільнення пористої структури. Наукові основи високотемпературних процесів, профілізації пористої структури карбонізованих вуглепластиків і формування експлуатаційних властивостей ВВКМ вимагають подальшого вдосконалення і розробки.

Проведено аналіз методів заповнення пористої структури карбонізованих вуглецевих композитів. Відомі методи заповнення пористої структури ВВКМ рідким кремнієм представляються у вигляді однієї стадії, не встановлені температурні межі стадії просочення і стадії карбідоутворення.

Проведено математичний аналіз термоградієнтного і ізотермічного методів ущільнення з газової фази в умовах стаціонарного процесу,

пульсуючого тиску реакційних газів і вимушеної конвекції. Встановлено, що для тонкостінних заготівель з карбонізованих вуглепластиків з двостороннім підведенням реакційних газів є переважним ізотермічний метод, а для товстостінних заготівель - термоградієнтний.

Найбільш важливим етапом отримання вуглепластикових заготовок, що формуються методом спірального намотування, є режим автоклавного отвердження. Запропонована адаптаційна модель управління температурним режимом, яка враховує передісторію процесу нагріву.

Для кількісної оцінки якісних параметрів вуглепластикових заготовок побудована регресійна модель, яка встановлює залежність щільності, вмісту матричного матеріалу, ступіні отвердження, загального об'єму розшарувань; межі міцності на зсув від технологічних режимів спірального намотування та автоклавного отвердження: в'язкість зв'язуючого, нанос зв'язуючого, питоме натягіння, залишковий тиск, час витримки, час подачі тиску робочого газу в автоклав, максимальний тиск.

Розглядається антифрикційні композиційні вуглець – фторопластові матеріали (ВФМ), отримані на основі вуглецевих волокнистих наповнювачів і фторопластової матриці.

Вуглець - фторопластові композити мають високу хемостійкість В якості прикладу представлено значення міцності на стискування ВФМ після витримки 2200 годин в 50 % розчині азотної кислоти. Фактичне зниження межі міцності на стиск за час випробувань не перевищує 2,9 %.

Розглядаються композиційні матеріали фрикційного типу. Стабільність коефіцієнтів тертя в умовах підвищеної вологості забезпечуються введенням в структуру композиту препрега на основі мікропорошку технічної гуми і феноло-формальдегідного зв'язуючого.

З метою формування пружних, міцностних та теплофізичних властивостей розроблена модель процесу карбонізації вуглепластика., в основу якої покладено рішення статистичної крайової задачі мікромеханіки композиційних матеріалів з урахуванням термохімічних

перетворень компонентів композиту. Проведено розрахунки фізико-механічних характеристик вуглецевих композитів в процесі карбонізації.

Карбонізовані вуглепластики мають високу пористість. Загальна пористість складає 30...32 %. Методом ртутної порометрії побудована крива розподілу пор по розмірах.

Триботехнічні характеристики карбонізованих вуглецевих композитів, армованих волокнами ВМН-4 під кутом ± 30 кут. градусів, мають значення коефіцієнтів тертя в межах 0,13...0,21, лінійний знос в межах $(1,60...3,70) \times 10^{-5}$ мкм/м.

Побудована математична модель процесу профілізації пор, яка забезпечує проведення розрахунків по розподілу діоксиду вуглецю по довжині пор з урахуванням газифікації їх бічних поверхонь.

Розрахунками визначено профіль пор від середини товщини карбонізованих вуглецевих композитів до їх поверхні. Така форма пор найбільш прийнятна для їх заповнення піровуглецем з газової фази, розплавом кремнію або водною суспензією на основі нанопорошку фторопласту Ф4.

Представлено методи удосконалення структури карбонізованих ВКМ. Розглянуто рідкофазне просочення та газофазне ущільнення пористих вуглецевих композиційних матеріалів.

Виведено диференційне рівняння інфільтраційного просочення розплавом кремнію. Рішення виведеного рівняння задає глибину проникнення розплаву кремнію по довжині пор в залежності від тривалості процесу.

У разі просочення пористої структури розплавом кремнію відбувається взаємодія вуглецю і кремнію з утворенням карбиду кремнію. З урахуванням швидкостей фізико-хімічної реакції визначаються основні параметри процесу просочення. Визначено: маса розплаву кремнію в пористому композиті, маса вуглецю в розплаві кремнію, що знаходиться в

порах, маса вільного кремнію в порах, кількість утвореного карбїду кремнію в об'ємі ВКМ, маса вільного вуглецю в об'ємі композиту.

Хімічний склад просочених кремнієм ВКМ, визначений експериментально і розрахунками по розроблених моделях, містить карбїду кремнію 29...32 %, вуглецю 60...65 %, вільного кремнію 3...5 % і оксиду кремнію 0,9...1,2 %. Розрахункові значення відрізняються від експериментальних не більше 5 %.

Представлені фізико-механічні характеристики силиційованих ВВКМ: модуль пружності - 125 ГПа, межа міцності на стиск – 250...270 МПа, межа міцності на розтяг – 550...580 МПа, щільність – $(2,23...2,31) \cdot 10^3$ кг/м³.

Вакуумно-компресійне просочення відрізняється від інфільтрації додатком надмірного тиску. Надмірний тиск змінювався в межах до 700 МПа. Встановлено, що коефіцієнт тертя ВВКМ просочених фторопластовою суспензією знижується майже в 6 разів.

Газофазне ущільнення в середовищі природного газу в проточному реакторі супроводжується гомогенними і гетерогенними процесами. В результаті гомогенних процесів утворюються в об'ємі реактора реакційні газі - ацетилен, радикали метілен, етініл і багатоатомні важкі вуглеводні, наночастки технічного вуглецю. Кожен з реакційних газів дифундує на пористу поверхню. Частина реакційних газів, що досягли пористої поверхні, дифундують в пори, інша частина газів розкладається на безпористій поверхні з осадженням твердого осаду - піровуглецю. Реакційні газі, проникаючі в пористу структуру, розкладаються по поверхні пор з осадженням піровуглецю.

В умовах профільованої пористості вміст піровуглецю в центрі товщини стінки складає 19 %, а вміст піровуглецю в центрі товщини ВВКМ без попередньої профілізації – 14%.

Досліджено зразки піролітичного графіту, які отримано піролізом природного газу при температурі 2473...2673 К. Осадження пірографіту здійснювалося на плоскій і об'ємній вуглецевих підложках.

Пластинчатий пірографіт отриманий на плоских підложках, має дрібнокристалічну структуру, складену плоскими вуглецевими шарами.

На об'ємних підложках осідає пірографіт об'ємного типу. Такий пірографіт має яскраво виражені конуса росту, в яких атомні вуглецеві площини мають куполоподібний вигляд. Структурно - механічні характеристики пірографіту визначали на установці ДРОН-2У. Міжплощинну відстань d_{002} обчислювали за формулою Вульфа – Брегга, розміри кристалітів пірографіту визначали по ширині дифракційних ліній по співвідношеннях Селякова – Шеррера.

Для оцінки залишкової макроскопічної напруги в пластинчатому пірографіті отримано формули, що визначають нормальну напругу і напругу зсуву. Залишкова напруга визначалася на пластинах пірографіту квадратної форми із стороною 170 мм. Встановлено, що рівень залишкової напруги зсуву досить високий і близький до граничних значень.

Коефіцієнти тертя пірографіту визначалися по системі диск – колодка. Площина ковзання задавалася по відношенню до поверхні осадження під кутом 0, 45 та 90 кутов. градусів. Максимальне значення коефіцієнта тертя відповідає напрямку площини тертя, спрямованої перпендикулярно до поверхні осадження. Представлено спеціальні властивості та застосування ВВКМ для нагрівачів і теплових вузлів великогабаритних, високотемпературних електровакуумних агрегатів, силиційованих ВВКМ для вузлів та елементів безперервного розливання кольорових і чорних металів і сплавів.

Важливою функціональною характеристикою ВВКМ є стійкість в умовах дії високоенергетичних газових потоків. Встановлено масове віднесення у високошвидкісному потоці киснево-пропановому полум'ї при температурі 1900...2190 К. Віднесення для карбонізованих ВВКМ складає

$0,105 \cdot 10^{-4} \dots 0,287 \cdot 10^{-4}$ г/см²·с, для піроушільнених $0,113 \cdot 10^{-4} \dots 0,205 \cdot 10^{-4}$ г/см²·с та для силіційованих $0,022 \cdot 10^{-4} \dots 0,117 \cdot 10^{-4}$ г/см²·с.

Ключові слова: вуглець-вуглецеві композиційні матеріали, карбонізація, піролітичне ущільнення ВВКМ, мікромеханіка композитів, триботехнічні характеристики, рентгено-структурні параметри.

SUMMARY

Skachkov V.O. Scientifico - technical foundations of the formation of functional properties of composite materials based on carbon. - Manuscript.

The Doctor of Science thesis by specialty 05.16.06 - Powder metallurgy and composite materials.- Frantsevich Institute for Problems of Materials Sciences, NAS of Ukraine, Kyiv, 2018.

The dissertation solved scientific and applied problem of development of scientific and technical foundations of the structure and properties of composite materials, technological and mathematical modeling of physical and chemical processes that are the foundation technology of carbon-carbon composites.

Problems of dry friction in metals and alloys, polymeric materials, composite, polymeric, antifrictional and frictional materials, inorganic composite materials are investigated in many well-known papers. The most perspective one is the composite materials being based on carbon fibers, polymeric, carbon and ceramic matrixes. Tribotechnical characteristics, methods of structural formation and composition are not fully studied and are not scientifically based.

Scientific foundations of high-temperature processes, profilisation of porous structure of carbon plastic and the formation of CCCM properties require further development and working out.

The analysis of liquid-phase saturation of the porous structure CCCM with molten silicon was carried out. Certain methods of the porous structure CCCM saturation with molten silicon are presented in the form of one stage,

without temperature limits during the saturation stage and the stage of carbide-formation.

The most high-technological production stage of CCCM is the gas-phase consolidation of carbon-carbon plastic porous structure from the gas phase. The mathematical analysis thermogradient and isothermal consolidation in the conditions of the stationary process, pulsating pressure of reaction gases and the forced convection was carried out. It has been established that the pulsating pressure of reaction gases does not accelerate the consolidation process, the conditions of forced convection is technologically difficult to carry out. For thin-walled samples from carbon plastic with double supply of reaction gases the isothermic method is the predominant, but for the thick - walled samples^{1`} is the thermogravite one.

To improve the calculating methods of the technological parameters for the saturation process of porous structure carbonized carbon fibers samples provides the opportunity to high the qualitative characteristics of CCCM and increase the yield of useful products.

Standard test were used to carry out research: the method of calculation of vacuum-compression impregnation processes of porous composite materials with aqueous suspensions, molten metals which react or do not react with the composite components is developed; an advanced method for predicting the properties of elasticity and strength, coefficients of linear thermal expansion and coefficients of heat conductivity, based on the solution of the statistical boundary value problem of the micromechanics of composite materials; the method of prediction for coefficients of friction and wear intensity is developed; a method for determining the content of carbon dioxide in the thickness of gas-phase compressed CCCM air - compressed air; the technique of studying the erosion stability of CCCM in high - energy gas streams is developed.

The valuation of identically developed and adapted techniques, the reliability of the proposed theoretical decisions and methods was carried out by the sufficient number of special experiments. The processing of the experiments

results was carried out by statistical and regression analysis methods using the computer technology, the adequacy of calculations was evaluated by Fisher's criterion.

The most important step in obtaining carbon plastic samples which are formed by the method of spiral winding is the regime of autoclave curing. Autoclave curing involves vacuuming the volume of the cured composite, providing a predetermined contact pressure, gas medium and a step-by-step temperature control curve. The rate of temperature rise of the working gas in aerodynamic autoclave heating and preparation, which cures with the complex of technological equipment is significantly different. To compensate the speed differences, an adaptation model to control the temperature regime is proposed, which takes into account the history of the heating process.

The cured carbon plastic samples is controlled by the following qualitative parameters: the density of samples t ; content of matrix material, degree of curing, total volume of lamination, shear strength limit.

For quantitative estimation of qualitative parameters of the samples the regression model is constructed which establishes the dependence of qualitative parameters on technological regimes: viscosity of the binding agent, the binding effect, specific tension, residual pressure, time of extinction, time of supplying the working gas pressure in the autoclave, the maximum pressure.

In order to form the antifriction properties of carbon plastics in the matrix material, the self-lubricating component of thermo-expandable graphite (TEG) was introduced. As a fiber filler carbon fiber VMN-4 was used, which is refined with fluorine F4 - IUD, carbon graphite fabric TGN-2.

For samples of antifriction carbon fiber, the compressive strength limits (84...198 MPa), elastic modules (8...15 GPa), density (1,36...1,61 g/cm³), porosity (0,16...3,69 %). The dependence of the coefficient of friction on the content of carbon fiber TPG is presented.

One of the types among antifriction composite material - carbon - fluorineplastics (FP), being obtained on the basis of carbon fibre fillers and fluorine - plastic is considered.

Carbon - fluorineplastic composites have high chemical resistance to acids, alkalis and organic solvents. As an example, the compressive strength values of FP after exposure to 2200 hours in a 50 % nitric acid solution at the room temperature are presented. Actual reduction of the compression strength during the test does not exceed 2,9 %.

The multicomponent composite material of frictional type are considered. To reduce the wear intensity components with a high wear resistance are proposed. The stability of the friction coefficient under conditions of high humidity is ensured by the introduction into the composite structure the preparation based on the micropowder of technical rubber and the phenol - formaldehyde binder.

The formation of elastic, strength and thermophysical properties in the process of carbon fiber carbonization is discussed.

In order to solve the questions a model of the carbonization process was developed based on the solving the statistic tasks of micromechanics of composite materials taking into account thermochemical transformations in the composite components.

Calculations of physico-mechanical characteristics of carbon composites during the carbonization are carried out.

Carbonated carbon fibres have high porosity. Total porosity is 30...32 %. The pore size distribution curve was constructed using mercury porosity.

The tribotechnical characteristics of CCCM reinforced with VMN-4 at an angle of ± 30 carbon degrees are represented by the coefficient of friction and the wear intensity. Friction coefficients have values within the range of 0,13...0,21, linear wear within the limits $(1,60...3,70) \times 10^{-5}$ mkm/m.

The mathematical model of pore formation process is constructed to realize calculations abrupt carbon dioxide distribution over pore lengths taking into account its side surfaces gasification.

The experimental determination of gasification kinetic parameters in the matrix components for the speed constant in Arrhenius form is carried out.

Calculations have determined the pore profile from the middle of the thickness of carbonized carbon composites to their surface. This form of pore is the most suitable for filling with carbon dioxide from the gas phase by melting silicon or aqueous suspension based on nanopowder of fluorineplast F4.

The improved method of carbonated structures is presented. The liquid-phase saturation of porous carbon composite materials by the filtration, the vacuum-compression saturation and the gas-phase consolidation of porous carbon-carbon plastic with the pyrolytic carbon were considered.

The differential equation for infiltrate saturation with molten silicon taking into account the capillary forces, viscous resistance, gravitation and residual vacuum pressure is derived.

The solution of the derived equation defines the depth of the melt silicon penetration along the length of pores depending on the process length.

In the case of impregnation of the porous structure by melting silicon takes and place the interaction between carbon and silicon with carbide formation. It is determining the physic - chemical reaction the main parameters of the impregnation process are determined. Determined: the mass of the melt silicon in the porous composite, the mass of carbon in the melt silicon that is in pores, the mass of free silicon in pores, the formed silicon carbide amount in the volume of CCM, the mass of free carbon in the composite volume.

The chemical composition of CCM impregnated with silicon is determined experimentally and calculations on developed models contains silicon carbide 29...32%, carbon 60...65%, free silicon 3...5% and silicon oxide 0,9...1,2%. Estimated values differ from experimental no more than 5%.

The physico - mechanical characteristics of the siliconized CCCM are: the elastic modulus is 125 GPa, the limit of stage compression is 250...270 MPa, tensile strength is 550...580 MPa, density is $(2,23...2,31) \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$.

Vacuum compression impregnation differs from the infiltration by the excessive pressure application. The impregnation of carbonized CCCM with fluoroplastic suspension is applied by the vacuum – compression method. The size of fluoroplastic F4 microparticles in the suspension do not exceed 0,01 mkm and the content of F4 in suspension is 20...25%. Excessive pressure is varied in 700 MPa.

The gas phase seal in the flow of natural gas in the reactor is accompanied by homogeneous and heterogeneous processes. In the result of homogeneous processes acetylene, methylene radicals, ethynil and polyatomic heavy hydrocarbons, nanoparticles of black carbon are formed in the reactor.

Each of the reaction gases diffuses on the porous surface. Part of the reaction gases reaching the porous surface are diffused into pores, the other part of gases are decomposed on a nonporous surface with the deposition of solid precipitate – pyrocarbon.

Reaction gases, penetrating into the porous structure, are decomposed along the surface of the pore with the deposition of pyrocarbon. Due to decomposed pyrocarbon the thickness density of the carbon composite wall has been changed.

In the profiled porosity, the content of pyrocarbon in the centre of the wall thickness is 19 % and the content of pyrocarbon in the centre of the thickness of CCCM without profiling is 14 %.

The coefficients of friction and the wear intensity of the pyrosealed CCCM on the fibre basis of UCN- 5000, reinforced at the angle of 30 degrees were experimentally determined. Tribotechnical characteristics were determined in the friction planes directed upon different angles to the direction of reinforcement.

The samples of pyrolytic graphite are obtained by pyrolysis of natural gas at the temperature of 2473...2673 K. The pyrographite deposition was carried out on the flat and volumetric carbon substrates.

The plate pyrographite is obtained on the flat substrates. It has a fine crystalline structure, composed of the flat carbon layers.

A pyrographite of a volumetric type is deposited upon the volumetric substrates. This pyrographite has a pronounced cone growth where atomic carbon planes have a spherical appearance. The structure of the volume pyrographite has a lower degree of texture and less tendency to crack.

The structural and mechanical characteristics of the pyrographite were determined at the DRON-2U installation. The interplane distance of d_{002} was calculated by Wolf-Bragg's formula, the dimensions of pyrographite crystallites were determined by the diffraction lines width by Selyakov-Sherrera's formula.

The residual stress was determined on the plates of a square pyrographite with a side of 170 mm. The measured values of the geometric parameters of the pyrographite plates and the estimated residual values. Have been presented it is established that the level of the residual stress of the displacement is rather high and will be compared with the limit values.

The coefficient of friction of the pyrographite were determined on the system disc-blok at the specific pressure of 0,55, 0,80 and 1,50 MPa. The rate of the comparative sliding was 3,0 m/sec.

The slide plane was set against the surface of the deposition at an angle of 0,45 and 90 degrees. The maximum value of the coefficient of friction corresponds to the direction of the friction plane, directed perpendicular to the saturation surface. The pyrographite does not have a self-lubricating ability which is characterized by a shift in the base carbon planes relative to one another.

The special properties and application of CCCM for heaters and thermal units of large-sized high temperature electrovacuum units, siliconized by CCCM for units and elements of continuous casting of non-ferrous and ferrous metals

and alloys are presented. The peculiarities of using CCCM as heaters for high temperature electrovacuum units are due to the high dependence of the specific electrical resistance (SER) from temperature. The most significant decrease of SER at temperature above 1000 K leads to the control the temperature regime by the electricity magnitude regulation.

The thermal units in the form of three-layer structures, the outer and inner layer of which is made of CCCM on the basis of graphite carbon fabric and the inner layer of low density of CCCM, obtained by the method of discharge from aqueous suspensions based on chopped carbonized viscose fibre and a powder of phenol formaldehyde resin are formed. Such thermal units provide a reduction of electricity consumption by 10...15 % and increase units work life up to 15 %.

An important functional characteristic of CCCM is the stability under conditions of high energy gas flows. The mass removal in the high-speed stream of oxygen-propane flame at the temperature of 1900...2190 K have been seen. The removal for the carbonized CCCM is established $0,105 \cdot 10^{-4} \dots 0,287 \cdot 10^{-4}$ g/cm²·c and for the siliconized one is $0,022 \cdot 10^{-4} \dots 0,117 \cdot 10^{-4}$ g/cm²·c.

Siliconized CCCM are characterized by high resistance to the effects of various aggressive ingredients. The use of siliconised CCCM as steel rolling glasses increases their resistance from 75 % to 96 % in comparison with chamotte-kaolin, clay-graphite and high-alumina glasses.

Keywords: carbon-carbon composite materials, carbonization, pyrolytic seal of CCCM, micromechanics of composites, tribotechnical characteristics, X-ray structural parameters.

Список опублікованих праць за темою дисертації:**Монографії:**

1. Скачков, В.А. Газофазные процессы в технологии высокотемпературных композиционных материалов [монография] / В.А.Скачков, О.Р.Бережная // Запорожье: ЗГИА, 2016. – 145с.

2. Скачков, В.А. Високотемпературні композиційні матеріали на основі вуглецю та кераміки [монография] / В.А.Скачков, О.Р.Бережная Ю.О.Белоконь // Запорожье: ЗГИА, 2016. – 301с.

3. Скачков, В.А. Формирование структуры и функциональных свойств композиционных материалов на основе углерода [монография] / В.А. Скачков // Запорожье: ЗГИА, 2013. – 300с.

Статті в наукових фахових виданнях:

4. Скачков, В.О. Методи газофазного ущільнення карбонізованих вуглепластиків піровуглецем / В.О.Скачков, С.А.Воденніков, В.І.Іванов,Т.М.Нестеренко,О.Р.Бережная // Scientific Journal „ScienceRise“.- 2016.-volume 10/2 (27)/- Р. 16-21. (Журнал індексується в світових наукометричних базах даних і системах **IndexCopernicus; РИНЦ; CrossRef; WorldCat; DOAJ; BASE; ResearchBib; DRJI; CiteFactor; OAJI; Ulrich’s Periodicals Directory; Scientific Indexing Services; Sherpa/Romeo; Advanced Science Index; General Impact Factor (GIF)**). <http://journals.uran.ua/sciencerise/article/view/80473>

5. Skachkov, V.A. Physicochemical Foundations of Compactification of the Porous Structure of Pyrocarbon from the Gas Phase / V.A. Skachkov, O.R. Berezhnaya // Materials Science. 2015, Volume 50, Issue 4, Page 585 – 592. (Журнал індексується в світових наукометричних базах даних і системах **Scopus**). <https://link.springer.com/article/10.1007/s11003-015-9757-4>

6. Скачков, В.А.Физико-химические основы уплотнения пористой структур пироуглеродом из азовой фазы / В.А. Скачков, О.Р. Бережная// Физико-химическая механика материалов. 2014, № 4. С.94-99. (Журнал

індексується в світових науко метричних базах даних і системах **Scopus**).

<http://ipm.lviv.ua/pcmm/pcmm-2014-4u.pdf>

7. Скачков, В.О. Моделирование газофазового упрочнения углеродных композитов за умов термоградиента / В.О.Скачков, В. І .Іванов, Т.М. Нестеренко, Ю.В. Мосейко// Восточно-Европейский журнал передовых технологий. Прикладная физика. 2013, 4/5 (64). С. 12-14. (Журнал індексується в світових науко метричних базах даних і системах **CrossRef, IndexCopernicus, American Chemical Society, РИНЦ, WorldCat, Ulrich's Periodicals Directory, BASE, ResearchBib, CiteFactor**).

<http://journals.uran.ua/eejet/article/view/16668/14159>

8. Карпенко, А.В. Получение низкоплотных углеродных композиционных материалов / А.В. Карпенко, В.А. Скачков, И.Ф. Червоний // Восточно – Европейский журнал передовых технологий. Прикладная физика и материаловедение, 2013, 1/5 (61), С. 48 – 51. (Журнал індексується в світових науко метричних базах даних і системах **CrossRef, IndexCopernicus, American Chemical Society, РИНЦ, WorldCat, Ulrich's Periodicals Directory, BASE, ResearchBib, CiteFactor**).

<http://journals.uran.ua/eejet/article/view/9297/8061>

9. Скачков, В.О. Про моделювання газофазного ущільнення вуглець-вуглецевих композитів / В.О. Скачков, В.І. Іванов, С.А. Воденніков, Ю.В. Мосейко // Восточно – Европейский журнал передовых технологий. Прикладная физика и материаловедение, 2013, 2/5 (62), С. 16 – 19. (Журнал індексується в світових науко метричних базах даних і системах **CrossRef, IndexCopernicus, American Chemical Society, РИНЦ, WorldCat, Ulrich's Periodicals Directory, BASE, ResearchBib, CiteFactor**).

<http://journals.uran.ua/eejet/article/view/12396/10285>

10. Skachkov, V. Mathematical model for compression of carbon composites from gas phase / V. Skachkov, V. Ivanov, T. Nesterenko, Yu. Mosejko // Modern scientific research and their practical application / Odessa: National Maritime University, 2012, February. P. 27 – 37. (Журнал

індексується в світових науко метричних базах даних і системах **IndexCopernicus**).

11. Скачков, В.А. Массоперенос при изотермическом уплотнении карбонизованных углепластиков / В.А. Скачков, В.И. Иванов, С.А. Воденников, Ю.В. Мосейко // Восточно – Европейский журнал передовых технологий. Прикладная физика и материаловедение, 2012, 1/5 (55), С. 8 – 11. (Журнал індексується в світових науко метричних базах даних і системах **CrossRef, IndexCopernicus, American Chemical Society, РИНЦ, WorldCat, Ulrich's Periodicals Directory, BASE, ResearchBib, CiteFactor**).
<http://journals.uran.ua/eejet/article/view/3375/3175>

12. Скачков, В.О. Математичне формулювання процесу зносу багатокомпонентних композитів у зоні тертя / В.О. Скачков, В.І. Иванов, С.А. Воденніков, С.С. Сергієнко // Восточно-Европейский журнал передовых технологий, 2011. 2/7(50), С. 44 – 47. (Журнал індексується в світових науко метричних базах даних і системах **CrossRef, IndexCopernicus, American Chemical Society, РИНЦ, WorldCat, Ulrich's Periodicals Directory, BASE, ResearchBib, CiteFactor**).
<http://journals.uran.ua/eejet/article/view/1825/1721>

13. Skachkov, V. Model formulation of high – temperature processing for structurally non – inform medium on the basis carbon / V. Skachkov, V. Ivanov, S. Egorov, T. Nesterenko, Yu. Moseyko // The Advanced science open access journal // volume, 2011. – P.16 – 19. (Журнал індексується в світових науко метричних базах даних і системах **IndexCopernicus**)

14. Скачков, В.А. Математическая модель износа многофазных композитов в зоне трения / В.А. Скачков, В.И. Иванов, С.С. Сергиенко, Т.Б. Янко // Порошковая металлургия. 2012. – 7/8. – С.58 – 64. (Журнал індексується в світових науко метричних базах даних і системах **Scopus**).
http://www.materials.kiev.ua/science/pub_view.jsp?id=1057&caller=issue&caller_id=68

15. Скачков, В.А. Модель изотермического газофазного уплотнения углеродных композитов / В.А. Скачков, В.И. Иванов, Т.Н. Нестеренко, Ю.В. Мосейко // Оралдын Ғылым жаршысн / Научно – теоретический и практический журнал. 2012. – №5 (41). – С.77 – 82.

16. Скачков, В.А. Математические модели процессов температурной обработки и уплотнения в производстве углеродных композиционных материалов / В.А. Скачков, В.Д.Карпенко, В.И. Иванов, Е.В.Скачков // Вопросы атомной науки и техники / Харьков, 1999. – Вып. 4 (76) – С. 3 – 12. (Журнал індексується в світових науко метричних базах даних і системах **Scopus**)

17. Скачков, В.А. Влияние технологических факторов на формирование структурно-механических параметров пиролитического графита / В.А. Скачков // Металургія: Зб. наук. праць ЗДІА - Запоріжжя: ЗДІА, 2013. № 1(29). – С.83-88. (Журнал включено до переліку наукових фахових видань **України**).

18. Скачков, В.А. Моделирование процесса уплотнения углерод – углеродных композитов пироуглеродом в плоском реакторе / В.А. Скачков, В.И. Иванов, В.П. Грицай, С.В. Болюк // В мире научных открытий: Журнал – Красноярск, 2010. - №4 (10), часть 10. – С.147 – 151. (Журнал індексується в світових науко метричних базах даних **РИНЦ**).
<https://elibrary.ru/item.asp?id=15508025>

19. Скачков, В.А. Формирование триботехнических характеристик пирографита различной структуры / В.А. Скачков // Металургія: Зб. наук. праць ЗДІА - Запоріжжя: ЗДІА, 2012. № 2(27). – С.120-123. (Журнал включено до переліку наукових фахових видань **України**)
http://www.zgia.zp.ua/gazeta/M_27_20.pdf

20. Скачков, В.А. Анализ методов газофазного уплотнения пористых углерод – углеродных композиционных материалов / В.А. Скачков // Металургія: Зб. наук. праць ЗДІА - Запоріжжя: ЗДІА, 2003. № 7. – С.70-77. (Журнал включено до переліку наукових фахових видань **України**)

21. Скачков, В.А. Деформационная анизотропия и разрушение при сложном нагружении композиционных материалов триботехнического типа / В.А. Скачков // Обработка материалов давлением. Сборник научных трудов - Краматорск: ДГМА, 2013. № 1(34). – С.165-169. (Журнал включено до переліку наукових фахових видань **України**)

22. Скачков, В.А. Триботехнические углерод – алюминиевые композиты адаптационного типа / В.А. Скачков, В.И. Иванов, С.А. Воденников, С.С. Сергиенко // Материаловедение. М.: «Наука и Технологии». – 2013. - №2. – С.40 – 44. (Журнал індексується в світових науко метричних базах даних **РИНЦ**).

23. Скачков, В.А. Разработка математической модели уплотнения композитов на основе углерода в нестационарных условиях зоны пиролиза / В.А. Скачков, В.И. Иванов, С.А. Воденников, Ю.В. Мосейко // Теория и практика металлургии. - 2012. - № 4 (87). - С.66-68. (Журнал включено до переліку наукових фахових видань **України**)

24. Скачков, В.А. Методические основы пропитки пористых углерод – углеродных композиционных материалов жидким кремнием / В.А. Скачков, С.А. Воденников, О.Р. Бережная, В.И. Иванов // Прогрессивные технологии и системы машиностроения // Международный сборник научных трудов. – Донецк, 2011. – С.293 – 296. (Журнал включено до переліку наукових фахових видань **України**)

25. Скачков, В.О. Про формування структурно – механічних змінювань під час газифікації / В.О. Скачков, С.А. Воденніков, В.І. Іванов, Т.М. Нестеренко // Математичне модулювання// Науковий журнал 2011. №2 (25) С. 64 – 66. (Журнал включено до переліку наукових фахових видань ВАК України) <http://matmod.dp.ua/archive/9/17st17.pdf>

26. Скачков, В.А. Моделирование процесса образования поликристаллического кремния в проточном реакторе / В.А. Скачков, Т.В. Критская, О.Р. Бережная, Л.Я. Шварцман, Р. Меркер // Наукові нотатки: Міжвузівський зб. наук. праць ЛНТУ - Луцьк: ЛНТУ, 2013. вип. 40. –

С.257-260. (Журнал включено до переліку наукових фахових видань **України**) <https://elibrary.ru/item.asp?id=22869951>

27. Скачков, В.О. Моделювання процесу просочення пористих вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів рідким силіцієм / В.О. Скачков, О.Р. Бережна, В.І. Іванов, Т.М. Нестеренко, Н.В. Лічконенко // *Металургія: Зб. наук. праць ЗДІА - Запоріжжя: ЗДІА*, 2011. № 24. – С.108-112. (Журнал включено до переліку наукових фахових видань **України**) http://www.zgia.zp.ua/gazeta/METALURG_24_19.pdf

28. Скачков, В.О. Деякі аспекти математичного моделювання процесу нагрівання вуглепластикових заготовок під час автоклавного затвердіння / В.О. Скачков, В.І. Іванов, В.І. Доненко, Ю.В. Мосейко // : *Вісник національного технічного університету ХПІ / - Харків, ХПІ*, 2011. – Вип.54. С. 141 – 144. (Журнал включено до переліку наукових фахових видань **України**) http://repository.kpi.kharkov.ua/bitstream/KhPI-Press/17491/1/vestnik_HPI_2011_54_Skachkov_Deiaki.pdf

29. Скачков, В.А. Разработка методики расчета процесса уплотнения пористой структуры углерод – углеродных композиционных материалов в плоском реакторе / В.А. Скачков, В.И. Иванов, А.В. Скачков // *Металургія: Зб. наук. праць ЗДІА - Запоріжжя: ЗДІА*, 2010. № 21. – С.145-149. (Журнал включено до переліку наукових фахових видань **України**) http://www.zgia.zp.ua/gazeta/METALURG_21_20.pdf

30. Скачков, В.А. Моделирование структурно-механических изменений при карбонизации композиционных материалов на основе углерода / В.А. Скачков, В.П. Грицай, В.И. Иванов, А.В. Карпенко // *Вопросы химии и химической технологии. Днепропетровск: УДХТУ*. 2007, № 6. С. 165-167. (Журнал індексується в світових науко метричних базах даних і системах **Ulrich's Periodicals Directory** and indexed by **Scopus, Chemical Abstracts Service (CAS), Google Scholar, J-Gate, Referativnyi Zhurnal, and Open Academic Journals Index**) <http://vhht.dp.ua/menu/archive>

31. Скачков, В.А. Кинетические особенности нанесения электролитических покрытий на углеродные волокна / В.А. Скачков, С.С. Сергеенко, В.И. Иванов // Теория и практика металлургии. - 2009. - № 1-2. - С.35-38. (Журнал включено до переліку наукових фахових видань **України**)

32. Скачков, В.А. Разработка математической модели разложения углеводородов в изотермических реакторах проточного типа / В.А. Скачков, В.И. Иванов, А.В. Карпенко, С.В. Болюк, Ю.В. Мосейко // Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и образовании (Сб. научн. трудов): – Одесса, 2007. – Т.3. – С. 62 – 64. (Журнал включено до переліку наукових фахових видань **України**)

33. Скачков, В.А. Структура и свойства термостойких углерод-кремниевых композитов / В.А. Скачков, В.И. Иванов, О.Р. Бережная, А.В. Карпенко // Вестник двигателестроения. Запорожье: ЗНТУ. 2004, №3. С.133-135. (Журнал включено до переліку наукових фахових видань **України**)

34. Скачков, В.А. Свойства и применение углеродных композиционных материалов / В.А. Скачков, А.В. Карпенко, В.И. Иванов, В.П. Грицай, Н.А. Карпенко, В.Ф. Сапов // Металургія: Зб. наук. праць ЗДІА - Запоріжжя: ЗДІА, 2005. № 12. – С.71-80. (Журнал включено до переліку наукових фахових видань **України**)

35. Скачков, В.О. Моделювання й аналіз методів газофазного ущільнення поруватих вуглець – вуглецевих композитів / В.О. Скачков, В.І. Іванов, В.Д. Карпенко // Математичне моделювання: Науковий журнал - , 2004. №2 (12). – С.47 – 51. (Журнал включено до переліку наукових фахових видань **України**)

36. Скачков, В.О. Про ущільнення вуглецевих композиційних матеріалів піролітичним вуглецем за умов термоградієнту / В.О. Скачков, В.П. Грицай, В.І. Іванов, Т.М. Нестеренко, В.М. Печеннікова // Металургія:

Зб. наук. праць ЗДІА - Запоріжжя: ЗДІА, 2004. № 10. – С.99-102. (Журнал включено до переліку наукових фахових видань **України**)

37. Скачков, В.А. Низкотемпературное осаждение пиролитического углерода в пористых композиционных материалах / В.А. Скачков, Р.А. Шаповалов, В.И. Иванов // *Металургія: Зб. наук. праць ЗДІА - Запоріжжя: ЗДІА, 2004. № 9. – С.63-66.* (Журнал включено до переліку наукових фахових видань **України**)

38 Скачков, В.А. Эксплуатационные свойства углерод – фторопластовых материалов / В.А. Скачков, В.И. Иванов, А.В.Карпенко, В.М. Печенникова, Р.А. Шаповалов, Я.Н. Сидоренко // *Металургія: Зб. наук. праць ЗДІА - Запоріжжя: ЗДІА, 2001. № 5. – С.82-84.* (Журнал включено до переліку наукових фахових видань **України**)

39. Скачков, В.А. Метод прогнозирования коэффициентов трения многокомпонентных композиционных материалов / В.А. Скачков, А.В.Карпенко, В.М. Печенникова, Р.А. Шаповалов, Е.В.Скачков // *Металургія: Зб. наук. праць ЗДІА - Запоріжжя: ЗДІА, 2001. № 4. – С.78-81.* (Журнал включено до переліку наукових фахових видань **України**)

Патент України:

40. Пат. 116333 Україна, МПК (2006.01), С04В 35/52, С04В 35/532, С04В 35/577, С04В 35/83. Спосіб виготовлення силіційованого композиційного матеріалу / В.О. Скачков, О.Р. Бережна; заявник і патентовласник Запорізька державна інженерна академія. - № u201613334; заявл. 26.12.2016; опубл. 10.05.2017. – 6с.

Матеріали конференції:

41. Скачков, В.О. Оцінка стійкості вуглецевих композиційних матеріалів у високоенергетичних газових потоках / В.О. Скачков, О.Р. Бережная // *Збірник наукових статей VI міжнародної наукової конференції*

“Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 6”, м.Київ (1–2 грудня 2016 р.). – Київ: НТУУ “КПІ”, 2016. – С. 116-121. (заочна участь)

42. Скачков, В.А. О прогнозировании механических характеристик силицированных композиционных материалов на основе углеродных волокон с защитным покрытием / В.А. Скачков, О.Р. Бережная, В.И. Иванов // Збірник наукових статей V міжнародної наукової конференції “Матеріали для роботи в екстремальних умовах - 5”, м.Київ (3–5 грудня 2015 р.). – Київ: НТУУ “КПІ”, 2015. – С. 58-62. (секційна доповідь)

43. Скачков, В.О. Моделирование процесса упрочнения пористой структуры углеродных композиционных материалов с учетом распределения пор по величине диаметра / Скачков В.О., Иванов В.И., Нестеренко Т.М., Мосейко Ю.В. О.Р. Бережная // Збірник наукових статей п'ятої міжнар. науково-практ. конф. “Комп'ютерне моделювання в хімії і технологіях та системах сталого розвитку – КМХТ 2016”, м.Київ (18–20 травня 2016 р.). – Київ: НТУУ “КПІ”, 2016. – С.105–109. (заочна участь)

44. Скачков, В.А. Деформационная анизотропия при сложном нагружении композиционных материалов триботехнического типа / В.А. Скачков // Матеріали II міжнародної науково – практичної конференції «Машини і пластична деформація металів. Запоріжжя: ЗНТУ. 2012. С. 15 – 16. (секційна доповідь)

45. Skachkov, V. The influence of porous structure of carbon materials on liquid-phase impregnation by liquids silicon / V. Skachkov, V. Ivanov, T. Nesterenko, S. Egorov, O. Berezhnaya, Yu. Mosejko // The Advanced science open access journal // Volume 2011. P. 66 – 69. (заочна участь)

46. Скачков, В.А. О процессе уплотнения углерод – углеродных композитов в плоском реакторе / В.А. Скачков, В.И. Иванов, Т.Н. Нестеренко, Ю.В. Мосейко // Матеріали II міжнародної науково – практичної конференції «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем». – Чернігів, 2012. С. 67 – 68. (заочна участь)

47. Скачков, В.А. Некоторые аспекты износа композиционных материалов адаптационного типа / В.А. Скачков, В.И. Иванов, Ю.В. Мосейко, С.С. Сергеенко // *Материалы VIII международной конференции «Стратегия качества в промышленности и образовании»*. – Варна, 2012. – Том 1. – С.137 – 138. (заочна участь)

48. Скачков, В.О. Прогнозування коефіцієнтів лінійного теплового розширення багатокomпонентних металовуглецевих композитів / В.О. Скачков, В.І. Иванов, О.С. Воденнікова, Ю.В. Мосейко // *Materiály VIII mezinárodní vědecko-praktická konference «Vedeky p'krok na prelomu tysyachalety - 2012»*. – Praha, Publishing House «Education and Science» s.r.o., 2012. P 145 – 147. (заочна участь)

49. Скачков, В.А. К расчету уплотнения углеродных композитов пироуглеродом из пропана в плоском реакторе / В.А. Скачков, В.И. Иванов, Ю.В. Мосейко, А.В. Карпенко // *Материалы XXV международной конференции «Математические методы в технике и технологиях» (Труды конференции)*. - Саратов, 2012. – С.140 - 141. (заочна участь)

50. Скачков, В.А. Моделирование формирования плотности углеродных композитов из газовой фазы в условиях термоградиента / В.А.Скачков, В.И. Иванов, В.Д. Карпенко, О.С. Воденникова // *Материалы XXIV международной конференции «Математические методы в технике и технологиях» (Труды конференции)*. - Саратов, 2011. – С.71 - 72. (заочна участь)

51. Скачков, В.О. Математичне моделювання змінювання щільності вуглецевих композитів за умов термоградієнту / В.О. Скачков, В.І. Иванов, І.С. Масюк // *Матеріали IV międzynarodowej naukowe-praktycznej konferencji «Nankowa mysl informacyjnego wieku – 2010» - Przemyśl: Nauka i studia, 2010. V.10 – С.16-18. (заочна участь)*

52. Скачков, В.А. Улучшение свойств углерод-кремниевых композитов / В.А.Скачков, О.Р. Бережная, В.И. Иванов, А.В. Карпенко, Ю.В. Моисейко // *Materiály V mezinárodní vědecko-praktická konference*

«Moderní vymoženosti vědy - 2010». – Praha, Publishing House «Education and Science» s.r.o., 2010. – С.10-11. (заочна участь)

53. Скачков, В.А. Получение антифрикционных материалов методом термохимического прессования / В.А. Скачков, Т.Б. Янко // «Передовые космические технологии на благо человечества» (Труды конференции). – Днепропетровск. КБЮ, 2009. – С.68. (секційна доповідь)

54. Скачков, В.О. Математична модель формування щільності пористих вуглецевих композитів під час газифікації / В.О. Скачков, В.І. Иванов, В.В. Стойчев // Композиционные материалы в промышленности Материалы XXVIII международной конференции: - Ялта, 2008. – С.170 - 172. (секційна доповідь)

55. Скачков, В.А. Структура, свойства и применение углеродных материалов и композитов на основе углеродных и карбидкремниевых матриц / В.А. Скачков, В.Е. Бевз, Т.В. Критская, О.Р. Бережная // Сборник тезисов II Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО - 2007», Новосибирск. – 2007. – С.108. (секційна доповідь)

56. Скачков, В.А. Многокомпонентные композиты триботехнического назначения: технология, структура, свойства / В.А. Скачков, О.Р. Бережная, В.И. Иванов // Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов Материалы 6 – й Международный конгресс «ОТТОМ - 8». – Харьков: ННЦ «ХФТИ», 2007. – С. 120 – 123. (заочна участь)

57. Скачков, В.А. Микроструктурный подход к прогнозированию триботехнических характеристик многокомпонентных композитов / В.А. Скачков, В.И. Иванов // «Актуальные проблемы трибологии» Сборник трудов международной научно – технической конференции – М.: Машиностроение, 2007. Т.3. – С. 559 – 562. (секційна доповідь)

58. Скачков, В.А. К расчету физико-механических характеристик карбонизованных углеродных композитов / В.А. Скачков, В.И. Иванов, А.В. Карпенко, О.Р. Бережная // Материалы XXVII международной

конференции «Композиционные материалы в промышленности» (Труды конференции). - Ялта, 2007. – С.107 - 109. (секційна доповідь)

59. Скачков, В.А. Влияние защитного покрытия на характеристики силицированных углеродных композитов / В.А. Скачков, О.Р. Бережная, В.И. Иванов, А.В. Карпенко // Материалы 6-ой Международной научно-практической конференции «Вакуумные нанотехнологии и оборудование». - Харьков: ННЦ ХФТИ, 2006. Т.2. – С. 308-310. (заочна участь)

60. Скачков, В.А. Формирование защитных покрытий на углерод – кремниевых композитах / В.А. Скачков, О.Р. Бережная, В.И. Иванов // «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследование, применение, экологические чистые технологии производства и утилизации изделий» (Труды конференции). - Жуковка, 2006. – С.231. (секційна доповідь)

61. Скачков, В.А. Структура, свойства и технология многокомпонентных композитов триботехнического назначения / В.А. Скачков // Материалы XXVI международной конференции «Композиционные материалы в промышленности» (Труды конференции). - Ялта, 2006. – С. 236. (заочна участь)

62. Скачков, В.А. Пиролитический графит, его структура, свойства и параметры получения / В.А. Скачков, В.Д. Карпенко, В.И. Иванов // «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий» (Труды конференции). – Кацевелли, 2004. – С.343. (секційна доповідь)

63. Скачков, В.А. Методы уплотнения пористых углерод – углеродных композитов из газовой фазы / В.А. Скачков, В.Д. Карпенко, В.И. Иванов, В.М. Печеникова // Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов / 4 – й Международный конгресс «ОТТОМ - 4» (Труды конференции). – Харьков: ННЦ «ХФТИ», 2003. – С. 55 – 57. (секційна доповідь)

64. Скачков, В.А. Углеродные композиционные материалы триботехнического назначения: технология, структура, свойства / В.А. Скачков, В.Д. Карпенко // Материалы XXIII международной конференции «Композиционные материалы в промышленности» (Труды конференции). - Ялта, 2003. – С.104. (секційна доповідь)

65. Skachkov, V. Problems of theory and practice of creation of carbon – carbon composite materials / V. Skachkov, V. Karpenko // Second international conference «Materials and coatings for extreme performances», Katsiveli, 2002. – P.84 – 85. (секційна доповідь).

Особистий внесок Скачкова В.О: у роботах [18,24,28,36,39,41,48,61,62,] - авторів належить теоретична і експериментальна частина робіт; [4,6,32,37,51,54,57,60] - підготовка і проведення експериментів, обробка, аналіз і узагальнення отриманих результатів; [1,2,13-15,26,30,31,33,35,42,43,45,47,50,52,55,56,59,63-65] - формулювання ідеї, основних технічних рішень та наукових висновків; [5,7-12,16,22,23,25,27,29,34,38,46,49,53,58] - застосування математичного моделювання до процесів прогнозування основних характеристик композитів, побудова і опис аналітичних залежностей. Роботи [3,17,19,20,21,44,61] підготовлені і написані автором особисто. В роботі [40] автору належить формулювання формули та її обґрунтування.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	36
РОЗДІЛ 1 АНАЛІЗ ФОРМУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ВУГЛЕЦЮ.....	47
1.1 Вуглецеві композиційні матеріали триботехнічного призначення.....	47
1.1.1 Аналіз триботехнічних систем і матеріалів.....	47
1.1.2 Антифрикційні вуглеграфітові матеріали.....	49
1.1.3 Фрикційні вуглецеві матеріали.....	53
1.2 Прогнозування фізико-механічних характеристик композиційних матеріалів.....	56
1.2.1 Елементи статистичної механіки композиційних матеріалів.....	56
1.2.2 Фізико- механічні характеристики композиційних матеріалів.....	61
1.3 Вдосконалення пористої структури вуглецевих композиційних матеріалів методом газозфазного ущільнення.....	65
1.3.1 Фізико- хімічні перетворення газів в процесі осадження піровуглецю і пірографіту.....	65
1.3.2 Аналіз методів газозфазного ущільнення пористих вуглець - вуглецевих композиційних матеріалів (ВВКМ).....	71
1.4. Аналіз методів рідкофазного силіціювання.....	84
1.4.1. Метод занурення в рідкий кремній.....	84
1.4.2. Метод інфільтрації.....	86
1.4.3. Краплинний метод.....	87
1.4.4. Метод поверхневих обмазок.....	89
1.5. Формування структури вуглецевих композиційних матеріалів (ВКМ).....	89
1.5.1 Способи модифікації структури і властивостей ВКМ.....	89
1.5.2 Призначення і склад зв'язуючих.....	92
1.5.3 Типи зв'язуючих.....	93
1.5.4 Структура і властивості отверджених зв'язуючих.....	94

1.5.5 Класифікація вуглецевих волокон.....	95
1.6. Властивості вуглецевих композиційних матеріалів.....	96
1.7. Застосування вуглецевих композиційних матеріалів.....	97
Висновки до розділу 1.....	104
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	106
2.1 Армуючі наповнювачі на основі вуглецевих волокон.....	106
2.2 Структура і властивості матричних матеріалів.....	109
2.3 Методика прогнозування і експериментальне визначення механічних характеристик.....	111
2.4 Методика прогнозування теплофізичних характеристик.....	119
2.5 Метод прогнозування коефіцієнтів тертя і їх експериментальне визначення.....	125
2.6 Методика рентгеноструктурного аналізу пірографіту і ВВКМ.....	129
2.6.1 Методика визначення вмісту піровуглецю.....	130
2.6.2 Визначення залишкових мікроструктурних деформацій.....	136
2.7 Методика оцінки стійкості вуглецевих композиційних матеріалів у високоенергетичних газових потоках.....	137
2.8 Методика визначення кінетичних параметрів швидкості осадження піровуглецю з пропана.....	143
Висновки до розділу 2.....	147
РОЗДІЛ 3 ОТРИМАННЯ ПОЛІМЕРНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	149
3.1 Технологія виробів з ВКМ.....	149
3.2 Забезпечення технологічних характеристик зв'язуючого.....	152
3.3 Вдосконалення схеми отримання препрегу.....	156
3.4 Дослідження процесів отвердіння зв'язуючих.....	158
3.5 Пресування заготовок з препрега на основі тканини ТГН-2М.....	171
3.6 Формування вуглепластикових заготовок методом намотування.....	172
3.7 Розробка математичної моделі автоклавного отвердіння вуглепластиків.....	173

3.8 Дослідження міграції зв'язуючого по товщині стінки заготовки що отверджується.....	181
3.9 Визначення властивостей вуглепластиків що отверджуються.....	184
3.10 Дослідження процесу складного навантаження вуглепластикових композиційних матеріалів триботехнічного типу.....	189
3.11 Вдосконалення структури та властивостей антифрикційних композиційних матеріалів.....	197
3.11.1 Антифрикційні вуглепластики.....	197
3.11.2 Розробка вуглець - фторопластових композиційних матеріалів.....	201
3.12 Вдосконалення структури та властивостей фрикційних композиційних матеріалів.....	206
Висновки до розділу 3.....	211
РОЗДІЛ 4 СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ КАРБОНІЗОВАНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	213
4.1 Розробка моделі процесів карбонізації з термохімічними перетвореннями компонентів ВВКМ.....	213
4.2 Визначення параметрів термоусадкових функцій.....	220
4.3 Дослідження характеристик міцності ФФС.....	222
4.4 Процес карбонізації вуглецевих композиційних матеріалів.....	224
4.5 Дослідження процесу профілізації пористої структури і щільності вуглецевих композитів в середовищі діоксиду вуглецю.....	230
4.6 Розробка моделі процесу профілізації пористої структури ВКМ в проточному реакторі.....	235
Висновки по розділу 4.....	240
РОЗДІЛ 5 ВДОСКОНАЛЕННЯ СТРУКТУРИ КАРБОНІЗОВАНИХ ВКМ.....	242
5.1 Характеристики пористої структури.....	242
5.2 Розробка процесу рідкофазного просочення пористої структури ВКМ.....	246
5.3 Вакуумно - компресійне просочення.....	257

5.4 Ущільнення пористих вуглецевих композиційних матеріалів з газової фази.....	258
5.4.1 Гомогенно-гетерогенні процеси.....	258
5.4.2 Розробка кінетичної моделі гомогенного розкладання метану в закритому реакторі.....	261
5.5 Розробка моделі процесів ущільнення в круговому проточному реакторі.....	265
5.5.1 Виведення дозволяючих рівнянь.....	265
5.5.2 Рішення системи дозволяючих рівнянь.....	278
5.6 Моделювання низькотемпературного заповнення пористої структури в плоскому реакторі проточного типу.....	282
5.7 Дослідження властивостей піроущільнених ВКМ.....	288
Висновки по розділу 5.....	297
РОЗДІЛ 6 ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ЧИННИКІВ НА ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПІРОЛІТИЧНОГО ГРАФІТУ.....	299
6.1 Дослідження структурно-механічних характеристик пластинчатого і об'ємного пірографіту.....	299
6.2 Вдосконалення технології та структурних параметрів пірографіту у багатомісних реакторах.....	308
Висновки до розділу 6.....	316
РОЗДІЛ 7 ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ І ЗАСТОСУВАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ВУГЛЕЦЮ.....	317
7.1 Дослідження стійкості вуглецевих композиційних матеріалів у високоенергетичних газових потоках.....	317
7.2 Високотемпературні електротермічні агрегати на основі ВВКМ.....	320
7.3 Особливості застосування силиційованого ВВКМ.....	327
Висновки по розділу 7.....	333
ВИСНОВКИ.....	334
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	338

ДОДАТОК А Акт о проведении совместных исследований по совершенствованию структуры и свойств материала тормозных колодок автомобиля ВАЗ.....	372
ДОДАТОК Б Акт подтверждения использования результатов НИР по теме «Исследование технологии и свойств композиционных материалов на основе углерода».....	373
ДОДАТОК В Акт отработки технологии получения низкоплотного УУКМ высадкой из водной суспензии.....	374
ДОДАТОК Г Акт опытного опробования эжектора с износостойким композиционным покрытием на основе карбида кремния.....	375
ДОДАТОК Д Акт опытного использования расчетно-экспериментальных методик в технологии силицирования углерод-углеродных композиционных материалов.....	376
ДОДАТОК Е Акт опытно-промышленной отработки получения препрега на основе феноло-формальдегидной смолы.....	378
ДОДАТОК Ж Акт впровадження результатів докторської дисертаційної роботи Скачкова В.О. у навчальний процес Запорізької державної інженерної академії.....	379
ДОДАТОК З Список робіт, виданих по темі дисертації.....	380

ВСТУП

Суть науково - прикладної проблеми, яка розглядається в роботі, полягає в розробці науково-технічних основ формування структури і властивостей композиційних матеріалів по усіх технологічних переділах, математичному моделюванні основних фізико-хімічних процесів, що становлять основи технології вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів (ВВКМ), дослідженні структурних характеристик і властивостей вуглепластиків, карбонізованих вуглепластиків, ущільнених вуглецевих композиційних матеріалів (ВКМ) з газової і рідкої фаз.

Актуальність теми. Одним з найважливіших напрямів, які визначають розвиток усіх галузей промисловості, будівництва, медицини і сфери послуг є нові матеріали. Використання нових матеріалів забезпечить технологічну революцію в різних галузях техніки.

Вуглецеві композиційні матеріали, які мають широкий спектр експлуатаційних властивостей, знаходять застосування в різноманітних галузях науки, техніки і промисловості.

Одним з пріоритетних напрямів розвитку нових матеріалів і технологій для розробки двигунних установок систем космічної техніки є композиційні матеріали на основі вуглецевих волокон і полімерних, вуглецевих і керамічних матриць.

Вдосконалення технології і розробка конструктивно-технологічних схем для авіаційних, ракетно-космічних вузлів і елементів припускає використання великогабаритних і особливо великогабаритних високотемпературних електровакуумних установок. Створення таких електровакуумних установок базується на застосуванні нагрівачів, теплоізоляції і конструктивних елементів з вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів.

Найбільш перспективними матеріалами для кісткових імплантантів в ортопедії і травматології є градієнтнопористі вуглець-вуглецеві

композиційні матеріали (ВВКМ) як карбонізовані, так і піроушільнені з газової фази.

Розширення сфери застосування ВВКМ обмежується їх високою вартістю. Зниження енерговитрат, підвищення виходу придатної продукції, скорочення технологічного циклу виробництва ВВКМ на основі методів і моделей для розрахунків технологічних режимів на всіх технологічних етапах отримання ВВКМ знімає обмеження по їх застосуванню.

Створення і вдосконалення ВВКМ шляхом застосування нових методів формування структури і регулювання властивостей, адаптованих до сучасних технічних систем і умов їх експлуатації, є актуальною науково-технічною проблемою. Її рішення дозволить істотно розширити експлуатаційні і енергетичні характеристики технічних систем, діапазон їх працездатності, економічну ефективність і підвищену надійність.

Наукова і прикладна проблема, яка вирішується у роботі, - створення вуглепластикових та вуглець-вуглецевих матеріалів і виробів з них широкого функціонального призначення з високими, надійно прогнозованими та керованими властивостями, оптимізація технології їх виготовлення підчас всіх технологічних операцій, в тому числі шляхом їх математичного і комп'ютерного моделювання.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами. Тематика і структура проведених досліджень відповідають плану науково-дослідних робіт кафедри металургії кольорових металів Запорізької державної інженерної академії (ЗДІА) і програмам науково-дослідних робіт ЗДІА: по темі «Вдосконалення конструктивних параметрів проточних реакторів і технології виробництва виробів на основі моделей газотермічних процесів» (номер держ. реєстрації 01870071795); ВАТ «ДЗ Вуглекомполит» по темі «Підвищення щільності, окислювальної стійкості і механічних властивостей в процесі силіціювання ВВКМ»; УкрНДІТМ по темі "Дослідження технології і властивостей композиційних матеріалів на основі вуглецю"; держзамовлення по темі «Розроблення технології та

організація промислового виробництва композиційних матеріалів, стійких в умовах дії високих температур та агресивних середовищ, для авіаційної та космічної техніки» (номер держ. реєстрації 011U004839) (у вищеперелічених темах здобувач як керівник, планував проведення НДР, розробляв моделі процесів, методи розрахунку властивостей і технологічних режимів отримання композиційних вуглецевих матеріалів, проводив експерименти і аналіз отриманих результатів, формулював висновки); держбюджетна НДР «Дослідження структуроутворення триботехнічних характеристик багатокомпонентних композитів з дифузійними покриттями адаптаційного типу» (номер держ. реєстрації 011U02177), у рамках теми особисто здобувачем, як відповідальним виконавцем були розроблені моделі прогнозування коефіцієнтів тертя, інтенсивності зносу, проведена оцінка точності запропонованих моделей і їх застосування для багатокомпонентних композиційних матеріалів.

Мета та завдання досліджень. Встановити наукові основи формування структури композиційних матеріалів на основі вуглецю з метою забезпечення заданих функціональних характеристик. Розробити методи управління технологічними режимами по основних стадіях виробництва ВВКМ і спрогнозувати фізико-механічні і функціональні характеристики.

Для досягнення мети були поставлені наступні завдання:

– розробити методи формування кількісних характеристик структури і фізико - механічних властивостей із застосуванням методик і алгоритмів управління температурними режимами отвердіння при отриманні вуглепластика;

– розробити метод прогнозування фізико механічних характеристик і технологічних режимів процесу карбонізації вуглепластика з урахуванням термохімічних перетворень кожного компонента композиту;

–

- розробити методику розрахунку і технологію профілізації пористої структури карбонізованих вуглецевих композиційних матеріалів, які забезпечують задані фізико - механічні характеристики;
- розробити методи розрахунку і технологію заповнення пористої структури карбонізованих композитів з профільованою пористістю піровуглецем з газової фази, водними суспензіями і розплавом кремнію із забезпеченням спеціальних властивостей ВКМ;
- дослідити параметри мікроструктури, рівень залишкових термохімічних деформацій і оцінити їх вплив на фізико - механічні і триботехнічні характеристики об'ємного і пластинчатого пірографіту;
- розробити технологію отримання і дослідити фізико - механічні і триботехнічні характеристики багатокомпонентних фрикційних і антифрикційних композиційних матеріалів.

Об'єкт дослідження. Закономірності перетворень структури і властивостей по технологічних переділах отримання вуглепластиків, карбонізованих вуглепластиків, ВВКМ, ущільнених піровуглецем з газової фази, силиційованих ВВКМ.

Предмет дослідження. Композиційні матеріали на основі вуглецевих волокон УКН – 5000, ВМН – 4; вуглецевих графітованих тканин ЕТАН, ТГН – 2М, Урал Т-22 і фенолоформальдегідних зв'язуючих (СФ – 010 + ГМТА, ЛБС-20) та фторопластових матриць.

Методи дослідження. Для проведення досліджень використовувалися стандартні методи:

- визначення в'язкості зв'язуючого проводилося відповідно до ГОСТ 9070-75 на вискозиметрі ВЗ–246;
- характеристики міцності визначалися відповідно до ГОСТ 25.601–80, ГОСТ 25.604–82;
- коефіцієнти тертя і інтенсивність зносу визначалися на машині тертя 2070 СМТ – 1М;

- питомий електричний опір визначався двоохзондовим методом на приладі Р – 380;

– рентгеноструктурні параметри визначалися за відомою методикою на установці ДРОН-2У;

– мікроструктурні дослідження проводилися на електронному растровому мікроскопі РЭМ – 200;

Для проведення окремих досліджень розроблено спеціальні методики:

– розроблена методика розрахунку процесів вакуумно-компресійного просочення пористих композиційних матеріалів водними суспензіями, високотемпературними розплавами, що реагують і не реагують з компонентами композиту;

– вдосконалена методика прогнозування властивостей пружності та міцності, коефіцієнтів лінійного термічного розширення і коефіцієнтів теплопровідності, заснована на рішенні статистичної крайової задачі мікромеханіки композиційних матеріалів;

– розроблено методика прогнозування коефіцієнтів тертя і інтенсивності зносу;

– розроблена методика визначення вмісту піровуглецю по товщині ущільнених ВВКМ з газової фази;

– розроблена методика дослідження ерозійної стійкості ВВКМ в високоенергетичних потоках газу;

– розроблена методика визначення швидкості осадження піровуглецю з пропану.

Оцінка адекватності розроблених і адаптованих методик, достовірність запропонованих теоретичних рішень і методів виконувалася шляхом зіставлення з достатньою кількістю спеціально поставлених експериментів. Обробка результатів експериментів проводилася методами статистичного і регресійного аналізу з використанням комп'ютерної техніки, адекватність розрахунків оцінювалася за критерієм Фішера.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Ретельно вивчено вплив основних технологічних параметрів на структуру і характеристики вуглепластикових заготовок на основі новолачних та резольних зв'язуючих, а саме: умовна в'язкість в межах 70...100 с для ВЗ- 246, що забезпечує повне проникнення зв'язуючого в простір між елементарними волокнами; питома натягнення в межах 8...12 % від розривного зусилля волокна, залишковий тиск вакуумування до 0,005 МПа, максимальний тиск та температура 418 ± 5 К визначають ступінь ствердіння зв'язуючого в межах 94...96%, щільність заготовок в межах 1240...1350 кг/м³. Побудовано регресійну модель для уточнення технологічних параметрів, що забезпечують технічні вимоги на зразки з вуглепластика. Адекватність побудованої моделі оцінювали за критерієм Фішера.

2. Вперше розв'язано проблему підвищення якості заготовок, вузлів та елементів конструкції вуглепластика, що стверділі в автоклавах з аеродинамічним нагрівом шляхом розробки моделі управління температурними режимами процесів ствердіння і експериментальної перевірки, що дозволило підвищити на 15% вихід годного. Модель враховує теплову інерційність системи «оправка – заготовка що стверджується - еластична діафрагма - металевий кошик» і робоче середовище автоклаву. Розроблено алгоритм й програма управління аеродинамічним приводом автоклава, який забезпечує відхилення температурно - часового режиму в процесі ствердіння не більше $\pm 3,0$ К, створює можливість повного видалення летючих в процесі ствердіння.

3. Встановлено закономірності зміни механічних і теплофізичних характеристик в процесі високотемпературної обробки (карбонізації) вуглепластиків на основі фенолоформальдегідних зв'язуючих. В межах температур до 720 К реалізується зменшення модулів пружності с 11,8 ГПа до 10,5 ГПа, меж міцності – с 99,1 до 88,8 МПа і термохімічних усадок - на 4,0...5,5 %. При температурах до 1100 К модулі пружності набувають

значення 11,1 ГПа, межа міцності - 94,2 МПа, термохімічні усадки – 11...13 %. Розроблена методика і побудовано алгоритм прогнозування пружних та теплофізичних властивостей і характеристик міцності вуглепластикових заготовок в процесі карбонізації, які базуються на рішенні статистичної крайової задачі мікромеханіки композиційних матеріалів з урахуванням термохімічних перетворень компонентів композиційних матеріалів.

4. Вперше запропоновано процес профілізації пористої структури карбонізованих ВВКМ. Розроблена математична модель процесу профілізації в проточному термохімічному реакторі в середовищі діоксиду вуглецю. Встановлено, що при температурі 1030...1130 К ефективний радіус пор, що виходять на поверхню ВВКМ, збільшується в 2,4...2,5 рази, а в середині стінки - на 25...30% у порівнянні з початковими порами. Такий профіль пористого простору ВВКМ дозволяє збільшити вміст піровуглецю, що осаджений в ізотермічних умовах ущільнення, з 14% до 19% й, отже, підвищити міцність на 7...10%.

5. Визначено механізм гомогенно-гетерогенного процесу ущільнення пористої структури карбонізованих вуглепластиків. В результаті гомогенних процесів в об'ємі реактора утворюються реакційні гази - ацетилен, радикали - метилен, етініл і багатоатомні важкі вуглеводні, а також наночастки технічного вуглецю. Частина реакційних газів, що досягли пористої поверхні, дифундують в пори, інша частина газів розкладається на безпористій поверхні з осадженням твердого осаду - піровуглецю. Реакційні гази, проникаючи в пористу структуру, розкладаються на поверхні пор з осадженням піровуглецю, котрий заповнює об'єм пор. Розроблена математична модель газофазного процесу ущільнення пористих ВВКМ з урахуванням реального розподілу пористої структури карбонізованих вуглепластиків. Модель дозволяє розрахувати концентраційні і теплові параметри ущільнення пористих ВВКМ в термохімічних реакторах як в середовищі природного газу, так і зріджених

вуглеводнів зі зниженням температури процесу з $1000 \pm 50^\circ\text{C}$ до $700 \pm 30^\circ\text{C}$.

6. Вперше встановлено, що зі збільшенням мікродеформації пірографіту межа міцності на вигин пірографіту лінійно зростає з 6,0 до 24,0 МПа, зменшується з 23,0 до 20,5 МПа зі збільшенням міжплощинної відстані d_{002} , має екстремальну характеристику від величини розміру кристалітів. Максимальне значення межі міцності на вигин 24,5 МПа досягається при висоті кристалітів $L_c = 93 \cdot 10^{-10}$ м. Доведено, що при такому розмірі кристалітів створюється критична величина міжкристалітних границь, вище за яку відбувається втрата міцності пірографіту. Створено регресійні моделі, які пов'язують параметри мікроструктури і деформаційні характеристики пірографіту.

7. Вдосконалена структура карбонізованих ВВКМ шляхом заповнення фторопластом Ф4 пористого об'єму із застосуванням вакуумно-компресійного способу просочення. Встановлено, що залишковий тиск вакуумування до 0,005 МПа карбонізованих ВВКМ і надлишковий компресійний тиск до 700 МПа при просоченні суспензіями на основі наночастинок фторопласту Ф4 забезпечує заповнення до 98% об'єму пористого простору, знижує коефіцієнти тертя в 6,8 рази з 0,17 до 0,025.

Практичне значення. Розроблений комплекс методів алгоритмів і обчислювальних програм забезпечує створення композиційних матеріалів на основі вуглецю із заданими фізико - механічними і триботехнічними властивостями. Впровадження розроблених алгоритмів управління температурно-часовими режимами в процесі карбонізації вуглепластика для трьох видів серійних виробів для ракетно - космічного комплексу забезпечили зниження дефектоутворення на **15%**, скорочення матеріально-енергетичних витрат з річним економічним ефектом **553100** грн. на рік. (Акт впровадження від 20.09.2011р ПАО «Укрграфіт»).

Розроблена і експериментально перевірена технологія профілізації пористої структури ВВКМ, ущільнення її з газової фази і заповнення вакуумно-компресійним методом розплавом кремнію і водною суспензією на основі фторопласту Ф4.

В умовах ДЗ «Вуглекомполит» проведено дослідне відпрацювання процесів силіціювання ВВКМ, встановлено параметри процесів просочення розплавом кремнію і карбідизації. Щільність отриманого силіційованого ВВКМ склала $2,28 \pm 0,03$ г/см³, вміст карбїду кремнію $30 \pm 2\%$, вільного кремнію $4 \pm 1\%$, оксиду кремнію $2,9 \pm 0,2\%$, залишковий вміст вуглецевих волокон $58 \pm 5\%$. (Акт від **14.11.2012р**). Отримано патент України на корисну модель № **116333** - Спосіб виготовлення силіційованого композиційного матеріалу.

Силіційований ВВКМ, після режиму карбідизації, використано в якості зносостійкого покриття в ежекторах, призначених для подачі газопилового середовища в технологічне устаткування в умовах високих лінійних швидкостей і активного перемішування. Дослідно-промислове випробування таких ежекторів показало підвищення ресурсу в 62 рази в порівнянні з штатним варіантом. Ежектор зі зносостійким покриттям рекомендовано для промислового використання в умовах ВАТ «Укрграфіт». (Акт від **08.08.2008р**).

Встановлена ефективність застосування ВВКМ для елементів нагрівачів і теплових вузлів великогабаритних і надвеликогабаритних високотемпературних електровакуумних агрегатів. Теплові вузли з ВВКМ забезпечують економію електричної енергії на 8...10 % та збільшення ресурсу роботи агрегатів до 15%.

Запропоновано удосконалення структури фрикційних матеріалів, яка дозволила стабілізувати коефіцієнти тертя як в умовах сухого так і рідинного тертя. В умовах рідинного тертя коефіцієнт тертя фрикційних накладок гальмівних колодок дискових вузлів гальмування легкових автомобілів підвищився з 0,22 до 0,27. Проведена їх дослідна апробація

для гальмівних колодок дискових гальм автомобілів. (**Акт від 16.09.2011р**, **ВАТ «Укрграфіт»**).

Результати роботи пройшли дослідну апробацію і впровадження на ВАТ «Укрграфіт», ДЗ «Вуглекомполіт», УкрНДІТМ. (**Акт від 12.12.2014р.**, **УкрНДІТМ**).

Загальні науково-методичні і прикладні результати увійшли до навчального посібника з грифом МОНУ і знайшли використання в учбовому процесі Запорізької державної інженерної академії в лекційних курсах і проведенні практичних занять при підготовці бакалаврів, фахівців і магістрів по дисципліні "Технологія вуглеграфітових і вуглецевих композиційних матеріалів» (**Акт від 06.10.2014р**).

Особистий вклад здобувача. Всі дослідження виконано при особистій участі автора, результати яких викладено в цій дисертаційній роботі. При цьому постановка і планування експериментів, участь в проведенні вимірів і обробка їх результатів, виводи, написання статей, апробація отриманих наукових досліджень на підприємствах ВАТ «Укрграфіт», ВАТ «ДЗ Вуглекомполіт», УкрНДІТМ є особистим вкладом автора в рішенні поставленої задачі.

Апробація. Основні матеріали дисертації докладалися на міжнародних наукових конференціях: "Матеріали для роботи в екстремальних умовах" (м.Київ, 2015, 2016 р.); "Комп'ютерне моделювання в хімії і технологіях та системах сталого розвитку – КМХТ 2016" (м.Київ, 2016 р.); «Машини і пластична деформація металів» (м. Запоріжжя, 2012р.); «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем» (м. Чернігів, 2012р.); «Стратегія якості в промисловості и образовании» (м. Варна, 2012р.); «Сучасна наука: Теорія і практика» (м. Запоріжжя, 2012р.); «Vedecky prkrok na prelomu tysyachalety - 2012» (Praha, 2012р.); «Математические методы в технике и технологиях» (г. Саратов, 2011р., 2012р.); «Альянс наук: Вчений вченому» (м. Дніпропетровськ, 2010р., 2011р.); «Nankowa mysl informacyjnego wieku – 2010» (Prezemyśl, 2010р.); «Композиционные материалы в промисловості» (м. Ялта, 2003, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010рр.);

«Компьютерне моделювання в хімії та технологіях і сталий розвиток» (м. Київ, 2010р.); «Передовые космические технологии на благо человечества» (м. Дніпропетровськ, 2009р.); «Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології (СММТ - 2008)» (м. Київ, 2008р.); «Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и образовании» (м. Одеса, 2008р.); Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО - 2007» (м. Новосибірськ, 2007р.); Международный конгресс «ОТТОМ - 8» (м. Харків, 2007р.); «Актуальные проблемы трибологии» (м. Москва – м. Самара, 2007р.); «Вакуумные нанотехнологии и оборудование» (м. Харків, 2006р.); «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследование, применение, экологические чистые технологии производства и утилизации изделий» (Жуковка, 2006р.); «Современные научные достижения - 2007» (м. Дніпропетровськ, 2006р.); «Современное материаловедение: достижения и проблемы MMS – 2005» (м. Київ, 2005р.); «Проблеми математичного моделювання» (м. Дніпропетровськ, 2004р.); «Науковий потенціал світу «2004»» (м. Дніпропетровськ, 2004р.); «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий» (м. Кацевеллі, 2004р.); Международный конгресс «ОТТОМ - 4» (м. Харків, 2003р.); «Materials and coatings for extreme performances» (Katsiveli, 2002р.); «Новые технологии, методы обработки и упрочнения деталей энергетических установок» (м. Запоріжжя - Алушта, 2002р.).

Публікації. Основний зміст дисертації викладено в трьох монографіях, в 36 статтях, опублікованих в наукових спеціалізованих виданнях, з них 14 у журналах, що входять до наукометричних баз, 4 опубліковано за кордоном, у 25 тезах доповідей, представлених на наукових конференціях різного рівня та одному патенті України на корисну модель.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ ФОРМУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ВУГЛЕЦЮ

1.1 Вуглецеві композиційні матеріали триботехнічного призначення

1.1.1 Аналіз триботехнічних систем і матеріалів

Виснаження ресурсів і зростання чисельності населення Землі обумовлює необхідність різкого зниження питомого споживання природних ресурсів з подвоєнням віддачі їх застосування [1].

Економічна ефективність трибологічних засобів і технологій є вирішальним чинником для оздоровлення економіки і виходу на світовий інноваційний ринок.

Світовий інноваційний ринок припускає використання в машинах, агрегатах, приладах і апаратурі висока технічна досконалість вузлів тертя, створення яких можливе на базі сучасної трибології.

Сучасна трибологія заснована на досягненнях в області фізико-хімії, механіки, матеріалознавства, технології і конструювання.

Фізико-хімічні аспекти трибологічних систем враховуються в явищах виборчого перенесення [3, 5-7], трибополімеризації [16, 17], аномальних явищ у вакуумі [3] водневого зношування при терті [8-11].

Питання механіки у вузлах тертя розглянуті в аспектах деформаційної анізотропії [13, 23, 24, 80], крихкого руйнування [14, 15], зносу поверхні тертя [12, 14, 18].

Матеріалознавство в трибології займає особливе місце. Матеріалознавство металевих антифрикційних матеріалів розглядається в роботах [19, 25, 31], антифрикційних армованих полімерних матеріалів в [20, 27, 28, 30], полімерних матеріалів в [21, 22], металополімерних

композитів в [24, 26, 29, 59, 60].

Механізми зносу пов'язані з механічними характеристиками зв'язаних матеріалів. У роботах [32, 33] величина зносу задавалася пропорційно вірогідності видалення атомів з поверхні тертя або відділення часток з плями контакту, величини контактної тиску і обернено пропорційно до твердості по Бринеллю.

Якнайповніше описує процес зносу втомна теорія, в якій встановлюється зв'язок між діючою напругою і числом циклів навантаження [34-37].

У рамках втомної теорії зношування при терті локалізується в малому об'ємі матеріалу, який видаляється із зони тертя у вигляді часток зносу.

Передбачається [38], що частки, що видаляються, багато менше плями контакту і складає не більше 10^{-3} одиничної плями.

Рядом дослідників встановлено, що фрагмент, що відокремився з поверхні, покидає зону тертя тільки після того, як прилипне до поверхні тертя [39, 40].

Механізм руйнування при терті для однофазних матеріалів представляється наступним процесом. Фактична площа контакту представляється сумою ділянок, що контактують по виступах реальної шорсткої поверхні тертя тіл. При цьому в області плям фактичного контакту виникають напруга і деформації. У приповерхневому шарі, дії, що випробовуються, виникають і накопичуються відповідні руйнування. Руйнування, що утворюються, мають локальний характер, обумовлений мікронапругами [41, 42].

У роботі [43] накопичення ушкоджень в умовах малоциклової втоми описується функцією мікроруйнування, параметри якої оцінюються рівнем розподілу мікронапруг.

Найбільш важливим завданням є питання прогнозування фізико - механічних характеристик композиційних матеріалів. Для композиційних

матеріалів триботехнічного типу визначальними характеристиками є коефіцієнти тертя, теплопровідності, лінійного термічного розширення, теплоємність композиту.

У зоні тертя значна доля енергії виділяється у вигляді тепла. Відведення теплової енергії із зони тертя визначається коефіцієнтами теплопровідності.

У роботах [44, 46] запропоновані методи прогнозування коефіцієнтів теплопровідності для двокомпонентних композитів. Автори робіт [44, 45] побудували кінцеві співвідношення для розрахунку коефіцієнтів теплопровідності двокомпонентних композитів ізотропного, ортотропного і трансверсальний - ізотропного типів.

Нерівномірний розподіл температури від зони тертя в об'єм дотичних елементів обумовлює появу термопружної напруги і деформацій. Температурні деформації змінюють геометрію поверхні тертя, яка визначає умови тертя.

Методи прогнозування коефіцієнтів лінійного термічного розширення викладені в роботах [47-50, 81].

1.1.2 Антифрикційні вуглеграфітові матеріали

Антифрикційні вуглеграфітові матеріали класифікуються за технологічними ознаками на дві групи [221].

До першої групи відносяться матеріали, при виробництві яких в якості зв'язуючого використовується кам'яновугільний пек. Перша група має позначення АО (антифрикційний обпалений) і АГ (антифрикційний графітований).

До другої групи відносяться матеріали на основі зв'язуючих, таких, що є штучними смолами. Матеріали цієї групи маркуються або АФГ (антифрикційний графітопласт) або АМС (матеріали на основі елементоорганічних терморективних смол і різних добавок).

Матеріали першої групи досить пористі. Пористість матеріалів марки АО досягає 16 - 20 %, марки АГ - 12-17 %.

Пористу структуру цих матеріалів заповнюють методом просочення або смолами, або металевими сплавами. Просочення смолами забезпечує підвищення механічної міцності, зниження газо- і водопроникності.

Просочення металевими сплавами дозволяє їх використання в умовах відсутності мастила в різних середовищах - воді, рідкому паливі, фреоні і так далі. В якості металевих сплавів зазвичай використовуються бабіти, бронзи.

Матеріали цієї групи мають деформацію руйнування 1-2 %, коефіцієнт тертя 0,05-0,10. Характеристики матеріалів цієї групи представлені в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1

Властивості обпалених і графітованих антифрикційних матеріалів [221]

Марка	Щільність, г/см ³	Межа міцності, МПа		Модуль пружності при стискуванні, 10 ⁴ МПа	Коротка технологія
		При стискуванні	При вигині		
1	2	3	4	5	6
АО-1500	1,65-1,70	150-180	60-80	1,6	Пресування при тиску 150 МПа
АО-600	1,60-1,65	110-150	50-70	1,4	Пресування при тиску 60 МПа
АО-1500-СО5	2,70-3,00	260-280	100-120	1,7	Просочення сплавом свинцю (95%) і олова (5%)
АО-1500-Б83	2,60-2,90	250-270	90-100	1,7	Просочення бабітом марки Б83
АГ-1500	1,70-1,80	80-100	40-50	1,3	Пресування при тиску 150 МПа
АГ-600	1,65-1,75	60-80	35-40	1,0	Пресування при тиску 60 МПа

1	2	3	4	5	6
АГ-1500-СО5	2,50-3,10	150-160	60-75	1,35	Просочення сплавом свинцю (95%) і олова (5%)
АГ-1500-Б83	2,40-2,80	140-150	50-60	1,35	Просочення бабітом марки Б83
АГ-1500-БрС30	2,20-2,50	150-160	60-70	1,32	Просочення свинцевою бронзою
ЭГ-О-Б83	2,80-3,20	80-90	22-26	0,6	Просочення бабітом марки Б83

Особливий інтерес представляють вуглецьфторопластові композиційні матеріали. В якості арируючих матеріалів використовуються мікропорошки графіту, матричний матеріал - фторопласт Ф4. Основні характеристики вуглецьфторопластових композитів представлені в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2

Властивості графітофторопластових антифрикційних матеріалів [221]

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 стискуванні, МПа	35-58	15-26	11-19
Межа міцності при вигині, МПа	20-30	10-15	-
Твердість, кгс/см ²	8,5-12,9	6,7-14,3	6,0-9,5
Коефіцієнт теплопровідності (293 К), ккал/м·ч·°С	7-15	1,0-1,5	0,5-1,0
Коефіцієнт термічного розширення, 10 ⁻⁶ /К	1,5-2,5	4,0-7,0	8,0-13,0
Модуль пружності при стискуванні, 10 ⁴ МПа	0,09-0,12	0,07-0,10	0,06-0,09
Допустима робоча температура, К	523	450	473
Гнучкість	Погана	Хороша	Дуже хороша

Вуглецьполімерні матеріали різних структур представлені в таблиці 1.3. Вони характеризуються значеннями коефіцієнтів тертя в межах 0,05...0,25.

Таблиця 1.3

Властивості графітофторопластових антифрикційних матеріалів [221]

Показники	АМС-1	АМС-3
Щільність, г/см ³	1,76-1,80	1,78-1,80
Межа міцності при стискуванні при 293 К, МПа	150-160	100-110
Межа міцності при стискуванні при 473 К, МПа	30,0-40,0	26,0-32,0
Водопоглинання, вес. %	0,1-0,2	0,01
Коефіцієнт теплопровідності (293 К), ккал/м·ч·°С	3-5	10-15
Коефіцієнт термічного розширення, 10 ⁻⁶ /К	3-5	3-5
Допустима робоча температура, К більше 1000 год.	453-473	453-473
Допустима робоча температура, К більше 100год.	543-623	543-623
Коефіцієнт тертя	0,05-0,20	0,09-0,25

Композиційні матеріали на основі мікропорошків графіту МПГ-6, нітриду бору і кам'яновугільного пека з подальшим просоченням фурфуриловим спиртом після карбонізації представлені в таблиці 1.4. Ці матеріали застосовуються для ущільнення масляних порожнин компресорів газотурбінних двигунів.

Властивості графітових антифрикційних матеріалів [221]

Показники	НИГРАН	НИГРАН-В	ПРОПАГ	АГПФ-300
Щільність, г/см ³	1,65-1,70	1,80-1,85	1,90-1,95	1,90-1,93
Межа міцності при стискуванні, МПа	90-120	140-160	120,0	80,0
Межа міцності при вигині, МПа	30-40	50-60	35,0	25,0
Газопроникність, см ² /сек	0,01-5·10 ⁻³	5·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁵
Коефіцієнт термічного розширення, 10 ⁻⁶ /К	4-5	4-5	3,5-4,5	3,5-4,5
Коефіцієнт теплопровідності (293 К), ккал/м·ч·°С	10-15	10-15	50	50
Максимальна робоча температура, К	-	573	473	573

Вуглець - фторопластові композити найбільш застосовні для трубопроводів і фасонних частин: футерованих фторопластом труб, відведень, трійників, хрестовин, переходів, клапанів замочних, мембранних з фторопластовим покриттям, ємностей з внутрішнім футеруванням фторопластом завтовшки до 7 мм.

1.1.3 Фрикційні вуглецеві матеріали

До фрикційних відносять матеріали з високим коефіцієнтом тертя (більше 0,25 при терті без мастила в парі з чавуном або сталлю і більше 0,5 з мастилом). Нині фрикційні матеріали використовуються у вузлах тертя машин і механізмів для зміни руху, зупинки і маневрування машин шляхом застосування гальмівних пристроїв. У зв'язку з важкими умовами роботи гальмівних облаштувань сучасних машин фрикційні матеріали повинні мати: стійке значення коефіцієнта тертя і низький знос в

широкому інтервалі температур (високу фрикційну теплостійкість); достатню корозійну стійкість і здатність не вступати в хімічну взаємодію із зв'язаними деталями; здатність зберігати високі механічні властивості при робочих температурах. Крім того, фрикційний матеріал не повинен містити дефіцитних і дорогих компонентів і задовільно оброблятися на усіх видах верстатного устаткування. В процесі експлуатації в них не повинно відбуватися сколювання і розшарування, утворення глибоких тріщин і вифарбовування компонентів матеріалу.

До фрикційних матеріалів пред'являються специфічні вимоги, обумовлені умовами гальмування.

Вузли гальмування компенсують усю кінетичну енергію машин і механізмів. Накопичена кінетична енергія, особливо важконавантажених автомобілів, авіалайнерів, швидкісних залізничних складів і так далі, витрачається в зоні тертя на процес руйнування фрикційних матеріалів і на нагрів.

Теплова енергія, що виділяється при гальмуванні, забезпечує різке підвищення температури в зоні тертя. Підвищення температури знижує характеристики міцності і трибологічні характеристики фрикційних матеріалів. Тепло, що у зв'язку з цим виділяється, необхідно відвести із зони тертя. Швидкість відведення тепла пропорційна коефіцієнтам теплопровідності матеріалів у вузлах гальмування.

Руйнування фрикційних матеріалів в зоні тертя характеризується утворенням нових поверхонь. Збільшення долі теплової енергії, що витрачається на руйнування, пов'язане із застосуванням матеріалів, що мають високі значення поверхневої енергії.

Найбільш тепло- і зносостійкими фрикційними матеріалами є композиційні матеріали на основі термостійких смол із застосуванням графіту, різних волокон (базальтових, вуглецевих), керамічних наповнювачів типу оксидів, карбідів, силіцидів [220, 222, 224, 229].

Якнайповніше відповідають встановленим вимогам вуглецеві композити на основі вуглецевих тканин, високомодульних волокон з пековими або комбінованими матрицями. Такі композити мають стабільні характеристики в різних умовах експлуатації.

Властивості вуглецевих фрикційних матеріалів нового покоління представлені в таблиці 1.5. [287, 288].

Зміна характеристик, представлених в таблиці 1.5 досягається зміною схеми армування композиційного матеріалу, зміною типу вуглецевого наповнювача, матричного матеріалу і технологією отримання [287, 288].

Таблиця 1.5

Фізико -механічні характеристики вуглецевих фрикційних композитів

Марка	Термар-ФММ	Термар-ДФ	Термар-АДФ
Щільність, г/см ³	1,70-1,75	1,80-1,85	1,80-1,90
Межа міцності, МПа			
- стискування	100-120	120-150	150-200
- вигин	140-160	80-85	130-150
- зрушення	5-10	9-10	15-20
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/м·°С			
- паралельно осі пресування	15-20	23-25	30-40
- перпендикулярно осі пресування	35-40	50-100	50-60
Температурний коефіцієнт лінійного розширення, 1/К			
273 – 473 К		0,5-1,0	0,1
473 – 673 К		0,8-1,3	0,3
673 – 873 К		1,1-1,5	0,7
Коефіцієнт тертя	0,35-0,40	1,5-2,0	0,25-0,30
Лінійний знос, мкм/гальмування	0,25-0,50	0,28-0,35	0,50-1,00

Досить повно умовам, що накладаються на фрикційні матеріали вузлів гальмування високоенергетичних машин, задовольняють вуглець - алюмінієві композити зі вмістом вуглецевих волокон до 60 % [220].

1.2 Прогнозування фізико-механічних характеристик композиційних матеріалів

1.2.1 Елементи статистичної механіки композиційних матеріалів

Під композиційними матеріалами розуміють матеріали, що складаються з двох або більше компонентів, один з яких є матрицею, а інші - наповнювачами у вигляді кристалів, волокон або інших часток, що мають малі в порівнянні з розмірами конструкції розміри і спеціальні властивості, що надають матеріалу. З цього визначення виходить, що композиційні матеріали мають неоднорідну структуру на мікроскопічному рівні (на рівні розмірів елементарних наповнювачів). На макроскопічному рівні структура композиційних матеріалів вважається однорідною.

Для опису властивостей композиційних матеріалів використовують статистичні методи. Їх можна класифікувати по відносних характерних лінійних розмірах компонентів. До класу A_n відносяться необмежено великі тіла з кінцевими розмірами компонентів, до класу B_n відносяться тіла з нескінченно малими розмірами армуючих компонентів і до класу C_n - тіла кінцевих розмірів з кінцевими характерними розмірами компонентів (армуючих елементів). Індекс n означає число зон, на які розбивається це тіло при рішенні статистичних крайових завдань [87].

Найточніше описуються властивості даних композиційних матеріалів у рамках статистичної моделі класу B_2 , у якій разом з елементами першого порядку малості $d^I V$ вводяться елементи другого порядку малості $d^{II} V$. На елементах $d^I V$ задаються властивості

композиційного матеріалу, а на елементах $d^H V$ - властивості компонентів і їх характерні розміри.

Для опису структурних властивостей композиційного матеріалу у рамках середовища класу B_2 вводяться випадкові індикаторні функції $\lambda_k(\bar{x})$, які задаються співвідношеннями [45, 87]:

$$\lambda_k(\bar{x}) = \begin{cases} 1, & M(\bar{x}) \in L_k; \\ 0, & M(\bar{x}) \notin L_k, \end{cases} \quad (1.1)$$

де $M(\bar{r})$ - дана точка з координатами, заданими радіус-вектором \bar{r} ;

L_k - безліч точок, що належать компоненту композиційного матеріалу з номером k .

З умови сплошності композиційного матеріалу виходить співвідношення

$$\sum_{k=1}^N \lambda_k(\bar{r}) = 1, \quad (1.2)$$

де N - число компонентів в композиційному матеріалі.

Нехай властивості кожного компонента композиційного матеріалу в заданій точці $M(\bar{r})$ є випадковими величинами θ^k . Властивості композиційного матеріалу $\theta(\bar{r})$ у цій точці $M(\bar{r})$ рівні θ^k за умови, що в цій точці знаходиться компонент k , тобто $\lambda_k(\bar{r}) = 1$. З урахуванням викладеного випадкову величину $\theta(\bar{r})$ (при фіксованому \bar{r}) можна виразити через індикаторні функції у вигляді

$$\theta(\bar{r}) = \sum_{k=1}^N \theta^k \cdot \lambda_k(\bar{r}) \quad (1.3)$$

Це співвідношення дозволяє описати випадкове поле властивостей композиційного матеріалу. Під величиною θ можна розуміти модулі пружності матеріалів, коефіцієнти теплопровідності, коефіцієнти термічного розширення і так далі

Для опису випадкового поля властивостей необхідно задати його статистичні параметри - моментні функції першого, другого рангів і так далі. Моментна функція першого рангу визначиться по формулі

$$C = \langle \theta \rangle = \sum_{\kappa=1}^N C_{\kappa} \cdot P_{\kappa}, \quad (1.4)$$

де $\langle \dots \rangle$ - оператор статистичного усереднювання;

$$C_{\kappa} = \langle \theta_{\kappa} \rangle; \quad P_{\kappa} = \langle \lambda_{\kappa} \rangle.$$

Моментну функцію n -го рангу визначають по формулі

$$K_{\theta}^n = \langle \theta^n \rangle = \langle (\theta - \langle \theta \rangle)^n \rangle. \quad (1.5)$$

У об'ємі композиційного матеріалу розподілиться випадкова мікроструктурна (мікроскопічна) напруга ξ_{ij} , діюча на площинах $\Delta'' S_i$, лінійні розміри яких визначають з використанням виразу

$$\Delta'' x_i = \ell_i \cdot \varepsilon^2, \quad (1.6)$$

де ℓ_i - характерний розмір тіла;

ε - мала величина, $\varepsilon \Rightarrow 0$,

$\Delta'' x_i$ - в середньому порівнянні або дещо менше характерних розмірів елементів структури.

Усереднена мікроструктурна напруга ξ_{ij} на площинах $\Delta^l S_i$ з лінійними розмірами, які розраховують по формулі

$$\Delta x_i = \ell_i \cdot \varepsilon, \quad (1.7)$$

відповідають макроскопічній нарузі або просто нарузі σ_{ij} , які вводяться на підставі гіпотез теорії пружності середовищ, що деформуються. Мікроструктурна напруга утворює симетричний тензор другого рангу, тобто $\xi_{ij} = \xi_{ji}$.

Під впливом зовнішніх зусиль на композиційний матеріал відбувається зміщення точок усередині нього один відносно одного, яке оцінюється випадковим вектором переміщення $\chi_i(\vec{r})$. Якщо модуль вектору $\chi_i(\vec{r})$ зіставимо з розмірами елементів другого порядку малості $\Delta^l x = \ell \cdot \varepsilon^2$, то вектор переміщення буде вектором мікроскопічних переміщень. Якщо модуль $\chi_i(\vec{r})$ зіставимо з розмірами першого порядку малості $\Delta x = \ell \cdot \varepsilon$, то вектор $\chi_i(\vec{r})$ буде вектором мікроскопічних переміщень, або просто вектором переміщень, і позначається $U_i(\vec{r})$. При детермінованих зовнішніх зусиллях вектор $U_i(\vec{r})$ є детермінованим.

У роботі Волкова С.Д. [45] показано, що існує функціональний зв'язок векторів мікроскопічних переміщень і переміщень, який має вигляд:

$$U_i(\vec{r}) = \langle \chi_i(\vec{r}) \rangle. \quad (1.8)$$

Відповідно до наявності векторів мікро- і макроскопічних переміщень вводяться поняття мікроскопічних деформацій ε_{ij} і макроскопічних деформацій e_{ij} . Макроскопічні деформації оцінюють деформацію об'ємів першого порядку малості $d^l V$, мікроскопічні

деформації - деформація мікроскопічних об'ємів d^0V . Отже, мікроскопічні деформації відповідають деформаціям елементів структури, а макроскопічні деформації - зразків з композиційного матеріалу. Макро- і мікроскопічна деформації визначаються відповідними переміщеннями,

$$e_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right); \quad (1.9)$$

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \chi_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \chi_j}{\partial x_i} \right). \quad (1.10)$$

З цих залежностей виходить, що макроскопічні деформації є детермінованими, а мікроскопічні деформації - випадковими.

Для лінійно - пружних середовищ напруги і деформації пов'язані співвідношеннями узагальненого закону Гуку:

$$\xi_{ij} = \theta_{ij\alpha\beta} \cdot \varepsilon_{\alpha\beta}; \quad (1.11)$$

$$\sigma_{ij} = C_{ij\alpha\beta} \cdot e_{\alpha\beta}, \quad (1.12)$$

де $\theta_{ij\alpha\beta}$ - випадковий тензор модулів пружності мікроструктурних елементів композиційного матеріалу;

$C_{ij\alpha\beta}$ - тензор модулів пружності композиційного матеріалу;

α, β - «німі» індекси, по яких роблять підсумовування від 1 до 3.

У роботі Волкова С.Д., Ставрова В.П. [45] встановлені співвідношення тензорів C_{ijmn} та θ_{ijmn} для різних типів компонентів композиційних матеріалів, що відрізняються як механічними властивостями, так і геометричними розмірами.

1.2.2 Фізико-механічні характеристики композиційних матеріалів

Структура композиційних матеріалів складається з двох або більше компонентів. Компоненти композиту можуть бути нуль-мірними, одновимірними і двомірними. Виходячи із структури і видів розташування структурних елементів в об'ємі матеріалу вуглецеві матеріали бувають ізотропними і анізотропними рисунок 1.1 [45, 82, 83, 92, 93].

Прогнозування властивостей матеріалів припускає побудову моделей, заснованих на конкретних передумовах. Найбільш простий є модель "механічної суміші", яка може бути представлена у виді [87]:

$$\theta^0 = \sum_{k=1}^N \theta^k \cdot p_k, \quad (1.13)$$

де θ^0 - шукана властивість композиційного матеріалу;

θ^k - шукана властивість компонента з номером k;

p_k - об'ємний вміст компонента з номером k;

N - кількість компонентів композиційного матеріалу.

Модель "механічної суміші" дозволяє отримати задовільні результати для прогнозування властивостей композиційних матеріалів скалярного типу (наприклад, щільність).

Векторні і тензорні властивості композиційних матеріалів по моделі механічної суміші визначаються з меншою точністю.

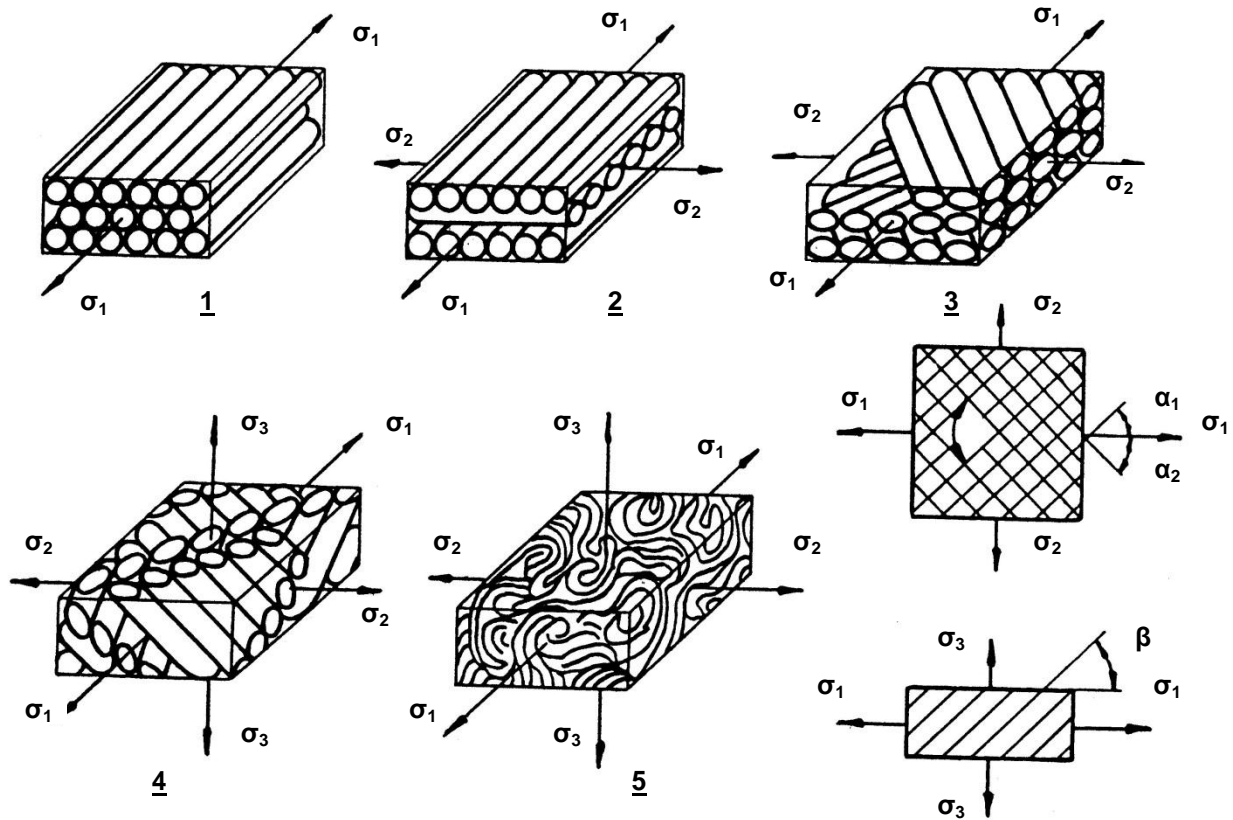


Рис. 1.1 Схеми армування волокнистих композиційних матеріалів : 1 - трансверсально-ізотропна; 2, 3 - ортотропні; 4 - 4D - армовані; 5 - ізотропні; σ_1 , σ_2 , σ_3 – головна напруга.

Для підвищення точності прогнозування таких властивостей композиційних матеріалів застосовують моделі "статистичної суміші»:

$$\theta(\vec{r}) = \sum_{\kappa=1}^N \theta^{\kappa} \cdot \lambda_{\kappa}(\vec{r}), \quad (1.14)$$

де $\lambda_{\kappa}(\vec{x})$ - випадкова індикаторна функція.

Ці моделі дозволяють враховувати властивості кожного компонента композиційного матеріалу, розкид властивостей компонентів, форму і розташування компонентів за об'ємом композиційного матеріалу і взаємний вплив компонентів один на одний. Моделі цього типу є базовими

для статистичної механіки композиційних матеріалів, на основі яких виходять кінцеві формули для розрахунку фізико-механічних характеристик композиційних матеріалів, на основі яких отримані кінцеві формули для розрахунку фізико-механічних характеристик вуглецевих композиційних матеріалів.

Механіка композиційних матеріалів є розширенням механіки твердого тіла, що деформується, на середовища, що мають мікроструктуру. Перші роботи по механіці структурно - неоднорідних тіл опубліковані Фойгтом і Рейссом у кінці двадцятих років двадцятого століття. Метод розрахунку полікристалів в 1946 р. запропонували І.М. Лифшиц і Л.Н. Розенцвейг. Запропонований метод заснований на рішенні статистичної крайової задачі теорії пружності. Подібний підхід розширений в роботах В.А. Ломакіна, В.В. Болотина, С.Д. Волкова, Т.Д. Шермергора, Л.П. Хорошуна і їх співробітників [44, 45, 47, 49, 249].

У роботах З. Хашина, С. Штрикмана, Би. Розена і інших розроблявся метод варіаційного числення для оцінки меж ефективних модулів пружності гранульованих і волокнистих композитів. Вилки Хашина - Штрикмана для ефективних модулів пружності отримані в роботах [49, 250, 251] за допомогою узагальненого сингулярного наближення теорії випадкових функцій.

Досить актуальними залишаються завдання, які розглядають середовища з регулярною структурою. У роботі [252] запропонований метод усереднювання диференціальних рівнянь зі швидко осцилюючими функціями. Цей метод знайшов застосування в завданнях прогнозування характеристик композиційних матеріалів з регулярною структурою і середовищ із складними властивостями [253, 254].

Реальна структура композиційних матеріалів враховується в підході, відомому під назвою методу локальних наближень [98].

У роботі [255] розглядається теорія пружних середовищ з мікроструктурою, яка враховує ефекти нелокальності, дискретності і

дисперсій властивостей. Дається оцінка напружено-деформованого стану для середовищ простої і складної структур.

Якнайповніше викладаються методи і підходи до обчислення ефективних модулів пружності, коефіцієнтів теплового лінійного розширення, в'язкопружних характеристик неоднорідних середовищ, а також польових характеристик в роботі Шермергора Т.Д. [49].

Відомий інтерес в механіці неоднорідних середовищ представляють завдання накопичення ушкоджень і руйнування композиційних матеріалів.

У роботах [98, 99, 106] розглянуто крайові завдання континуальної механіки руйнування. У роботі [45] наводяться кінцеві співвідношення для оцінки пружних характеристик і руйнування двокомпонентних середовищ з дефектами типу пор.

Важливе науково - практичне значення має можливість оцінки деформаційної анізотропії. Досить повно це питання розглянуто в роботах [109, 230, 231, 256]. Завдання деформаційної анізотропії, процесів зносу і руйнування мають важливе значення для оцінки працездатності фрикційних елементів у вузлах зчеплення високонавантажених механізмів.

У більшості технологічних високотемпературних процесів при отриманні композиційних матеріалів відбуваються термохімічні перетворення компонентів.

У роботах [50, 118] представлено варіанти розрахунку залишкової термохімічної напруги, що виникає при отвердінні композиційних матеріалів на основі термореактивних матриць.

Облік термоструктурних перетворень і їх вплив на фізико - механічні властивості композиційних матеріалів найбільш важливо для процесів карбонізації вуглепластиків [67, 71, 127, 135].

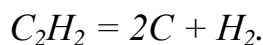
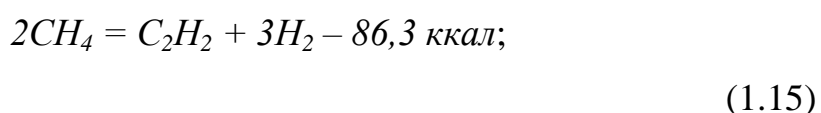
1.3 Вдосконалення пористої структури вуглецевих композиційних матеріалів методом газозфазного ущільнення

1.3.1 Фізико-хімічні перетворення газів в процесі осадження піровуглецю і пірографіту

Процес утворення піровуглецю з вуглеводнів вивчався багатьма дослідниками. Огляди по цьому напрямку можна знайти і в роботах [131, 150-155, 157, 164]. За сучасними уявленнями процес осадження піровуглецю носить складний гомогенний - гетерогенний характер [153, 154, 158, 159, 161, 163].

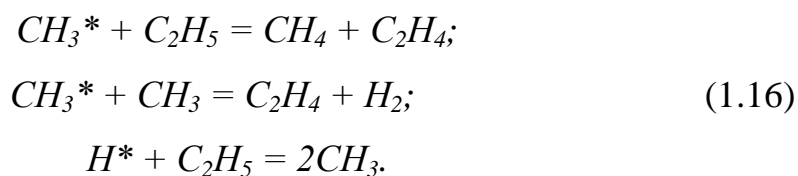
Відповідно до робіт [152-154, 157-159, 161] у об'ємі реактора проходять реакції розкладання метану і утворення радикалів метилену CH_2^* , мітила CH_3^* , етинілу C_2H^* , а також різних вуглеводнів C_2H_6 , C_2H_5 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_3H_8 і так далі.

Так, наприклад, в роботі [158] показано, що в електричному розряді при температурі 1773 - 2273 К в газовій фазі метану відбувається утворення вуглецю по двохстадійному механізму:

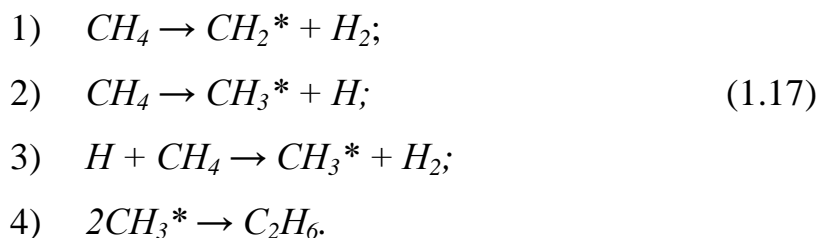


При цьому ацетилен утворюється за рахунок дегідруючої дії атомів водню, що перетворюють метан на метил і далі в C_2H_4 та C_2H_2 . В утворенні C_2H_2 беруть участь також і радикали C_2^* .

Радикали, утворені при розкладанні метану є досить активними. При цьому можуть йти реакції [158]:



У роботі [159] показано, що в об'ємі реактора можуть йти реакції за схемою:



Проте, з термодинамічних розрахунків виходить, що перша реакція енергетично менш прийнятна. Найбільш вірогідною є друга реакція, оскільки виміряна енергія активації відповідає енергії розриву зв'язку $H_3C - H$. Константа розкладання метану описується співвідношенням:

$$K_{CH_4 \rightarrow CH_3} = 10^{-15} \exp(-103000/RT),
 \tag{1.18}$$

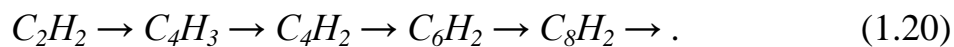
де T – абсолютна температура, К.

У роботі [160] показано, що в об'ємі йде реакція по ланцюговому механізму розкладання:



Цікаві результати по дослідженню процесу утворення піровуглецю з метану і ацетилену отримані в [165]. У роботі відзначається, що при цій температурі ацетилен частково перетворюється на етилен.

У роботі [174] показано, що при температурах вище 1600 К відбувається перетворення ацетилену по ланцюжку:



Тут найбільш стійким продуктом є C_4H_2 , для утворення якого має місце кінетичне рівняння:

$$\frac{d[C_4H_2]}{dt} = k[C_2H_2]^2, \quad (1.21)$$

де $[...]$ – позначення концентрації речовин, вказаних в дужках;
 k – константа швидкості, $\text{см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$.

Для температур 1900 – 2200 К отримано співвідношення

$$\lg k = -10,31 - \frac{38790}{4,58 \cdot T}, \quad (1.22)$$

де T – абсолютна температура, К.

Існує багато теорій, що описують цей процес. Авторами робіт [157, 164] пропонується розглядати утворення і рост піровуглецю при термічному розкладанні вуглеводнів з позицій теорії нуклеацій і поверхневих явищ. Основними гіпотезами цієї теорії є уявлення про однорідність поверхні, справедливості ізотерми адсорбції типу рівняння Лангмюра, облік реальної швидкості адсорбції. В цьому випадку ріст нової фази лімітується швидкістю утворення двовимірних зародків, що є джерелами східців росту.

Згідно теорії нуклеацій двовимірні критичні зародки піровуглецю можуть утворюватися як у двовимірному адсорбованого газу, так і в результаті взаємодії молекул, що падають на поверхню, з докритичним зародком. В цьому випадку сумарна швидкість нуклеацій буде рівна:

$$\begin{aligned} V &= V_1 + V_2; \\ V_2 &\sim \theta_1^2; \\ V_2 &\sim \theta_1 j_1, \end{aligned} \quad (1.23)$$

де θ_1 – міра заповнення поверхні метаном;
 j_1 – потік молекул метану з газової фази.

У разі бінарної газової суміші метану і водню з урахуванням рівняння Лангмюра швидкість осадження піровуглецю записується у виді:

$$V = K_1 \frac{P_1^2}{\left(1 + \frac{P_1}{b_1} + \frac{P_2}{b_2}\right)^2} + K_2 \frac{P_1^2}{1 + \frac{P_1}{b_1} + \frac{P_2}{b_2}}, \quad (1.24)$$

де P_1 та P_2 – парціальні тиски метану і водню, мм.рт.ст.;

$$b_1 = 3 \cdot 10^4 \exp(-25000/RT), \text{ мм.рт.ст.};$$

$$b_2 = 8 \cdot 10^9 \exp(-58000/RT), \text{ мм.рт.ст.};$$

$$k_1 = 2,9 \cdot 10^{-6} \exp(-28000/RT), \text{ г/(см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{мм.рт.ст.)};$$

$$k_2 = 3 \cdot 10^{-2} \exp(-58000/RT), \text{ г/(см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{мм.рт.ст.)}.$$

У роботі [157] відзначається, що одночасно з розкладанням метану на поверхні підкладки йде розкладання інших з'єднань, що утворюються з метану в газовій фазі.

У роботі [166] проведено усебічне дослідження росту вуглецю при термічному розкладанні метану на графітовому стержні, поміщеному в

проточний циліндричний реактор діаметром 18 мм. Знайдені константи швидкості утворення піровуглецю при температурі 1673 К і при температурі 1973 К відрізняються майже в 5 разів ($3,9 \cdot 10^{-2}$ і $20,0 \cdot 10^{-2}$ см/с). Енергія активації реакції розкладання метану відповідає 36 ккал/моль.

У подальших роботах по вивченню механізму утворення піровуглецю були враховані процеси, такі як водневе гальмування, багатостадійність процесу розкладання вуглеводнів і так далі.

У роботі [167] процес утворення піровуглецю представляється кінетичним рівнянням першого порядку з поправкою на водневе гальмування:

$$W = 2,6 \cdot 10^2 \left(1 - \frac{bP_H}{1 + bP_H} \right) \cdot e^{\frac{66000}{RT}} \cdot P_{CH_4}, \quad (1.25)$$

де P_H та P_{CH_4} – парціальні тиски метану і водню;

b – константи Лангмюра ($b = 45$ при $T = 1073$ К, $b = 25$ при $T = 1173$ К);

W – швидкість утворення піровуглецю, $\text{г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

У роботі [167] відзначається, що при низькому тиску відбувається термічне розкладання метану з освітою радикалів метану і метилену, які розкладаються на поверхні з утворенням піровуглецю. Цей факт призводить до завищення констант першого порядку.

Усебічне дослідження швидкостей зародження кристалів, їх росту в площині базису і по нормалі до нього проведено в [168]. Показано, що швидкість зростання в площині базису на три - чотири порядки вище за швидкість зростання кристалів по нормалі до базису. У роботі робиться також висновок про відсутність міграції атомів вуглецю за матеріалом підкладки і зростаючої плівки піровуглецю.

Цілий ряд робіт присвячений утворенню піровуглецю з різних газоподібних вуглеводнів.

У роботі [169] проведено дослідження швидкості утворення піровуглецю з метану і ацетилену. Отримані співвідношення для визначення констант швидкостей утворення піровуглецю:

$$k_{CH_4} = 8,1 \cdot 10^2 \exp(-65000/RT); \quad (1.26)$$

$$k_{C_2H_2} = 1,25 \exp(-34000/RT),$$

де k – константи швидкості, $\text{г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{ат}^{-1}$.

У роботі відзначається, що при температурі вище 1573 К відбувається відхилення реакції утворення піровуглецю від першого порядку за рахунок гомогенного розкладання метану і ацетилену.

Значне число вуглеводнів типу етилену, бензолу, антрацену і так далі досліджено з метою визначення констант швидкостей утворення піровуглецю [170]. Знайдені швидкості утворення піровуглецю при температурах 1123 і 1198 К. У цій роботі не вдалося встановити кореляцію швидкості утворення піровуглецю із швидкістю гомогенного термічного розкладання вуглеводнів.

П.А. Теснер із співробітниками провів усебічне дослідження процесу утворення піровуглецю з метану [171]. Встановлено, що при температурі 1273 К метан розкладається з утворенням радикалів і важчих вуглеводнів: C_2H_6 , C_2H_4 , CH_3 , CH_2 . Дослідження [171] показали, що з пониженням тиску роль радикалів зростає.

Цілий ряд робіт, виконаних під керівництвом П.А. Теснера, спрямований на розкриття гетерогенних процесів утворення піровуглецю [168, 172]. У роботі [172] пропонується розглядати процес утворення піровуглецю як стадію утворення кристалічних зародків, росту їх в

площині базису і по нормалі до нього. У роботі отримані співвідношення, що дозволяють по параметрах кристалітів зростаючого піровуглецю встановлювати співвідношення, що описують рост піровуглецю. Такий підхід призводить до можливості визначення істинних констант швидкості утворення піровуглецю, які значно вище за константи першого порядку, знайдені на підставі інших концепцій.

У роботі [173] знайдена константа швидкості розкладання ацетилену:

$$k_{C_2H_2} = 1,71 \cdot 10^{-6} \exp(-138000/RT), (T = 823 - 973 \text{ K}); \quad (1.27)$$

$$k_{C_2H_2} = 1,21 \cdot 10^{-5} \exp(-144000/RT), (T = 1273 - 1573 \text{ K}),$$

де k – константи швидкості, $\text{г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{ат}^{-1}$.

У роботі [173] відзначається, що перший порядок реакції можливий тільки при низьких тисках ацетилену. Відзначається також, що одночасно йде піроліз ацетилену з утворенням важчих молекул вінілацетилену і діацетилену. Порівнюючи швидкості осадження піровуглецю помічаємо, що енергія активації процесу утворення піровуглецю з ацетилену збільшилася в чотири рази. Це пояснюється врахуванням тонших механізмів піролізу ацетилену.

1.3.2 Аналіз методів газофазного ущільнення пористих вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів (ВВКМ)

Процес ущільнення реалізується в проточному термохімічному реакторі. В результаті проходження гомогенних процесів утворюється комплекс граничних і неграничних вуглеводнів і ряд радикалів [162, 163]. Продукти гомогенних процесів і початковий вуглеводень дифундують в пористу структуру і, розкладаючись на нагрітих стінках пор, утворюють

твердий залишок - піролітичний вуглець.

Реалізація фізико-хімічних процесів ущільнення пористих ВВКМ здійснюється різними технологічними схемами. Для аналізу технологічних схем розглянемо модельне завдання.

Пористу структуру ВВКМ представимо прямолінійною циліндричною порою з ефективним радіусом r . Поверхня пори гладка, енергетично однорідна. Пору розташовується перпендикулярно до поверхні ВВКМ.

Порядок реакції осадження піролітичного вуглецю по початковому вуглеводню істотно відрізняється від першого [131, 152, 157, 165, 171]. Проте по кожному індивідуальному вуглеводню - продукту гомогенних процесів - порядок утворення піролітичного вуглецю з високою мірою достовірності є першим.

Для модельного середовища в припущенні постійності концентрації і швидкості течії реагуючих вуглеводнів в поперечному перерізі пори, відсутності гомогенних процесів в об'ємі пори і для першого порядку утворення піролітичного вуглецю загальне рівняння руху i -того вуглеводня по довжині пори запишеться у виді [52]

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial l} \left(D_i \frac{\partial C_i}{\partial l} \right) - \frac{\partial}{\partial l} (W \cdot C_i) - \frac{2k_i}{r} C_i, \quad (1.28)$$

де C_i - концентрація i -го вуглеводня;

W - швидкість конвективної течії газу по довжині пори;

D_i - коефіцієнт дифузії i -го вуглеводня;

k_i - константа швидкості утворення піролітичного вуглецю з i -го вуглеводня;

τ, l - відповідно час і координата по довжині пори.

Константа швидкості утворення піролітичного вуглецю задається

формулою Ареніуса

$$k_i = k_{0i} \cdot \exp\left[-\frac{E_i}{R \cdot T}\right], \quad (1.29)$$

де k_{0i} - передекспонента;
 E_i - енергія активації;
 R - газова постійна;
 T - температура процесу.

Рівняння (1.28) припускає перенесення i -го вуглеводня по довжині пори за рахунок дифузії і вимушеної конвекції з урахуванням розкладання вуглеводня на поверхні пори з осадженням піролітичного вуглецю.

Стаціонарний ізотермічний процес без вимушеної конвекції реалізується в реакторі із зовнішнім нагрівом і постійною температурою по товщині стінки виробу з карбонізованого ВВКМ.

Для цих умов рівняння (1.28) набирає вигляду [52]:

$$D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial l^2} = \frac{2k_i \cdot C_i}{r}. \quad (1.30)$$

Граничні умови запишуться

$$C_i|_{l=0} = C_i^0; \quad (1.31)$$

$$C_i|_{l=\infty} = 0. \quad (1.32)$$

Умова (1.31) припускає відповідність концентрації i -го вуглеводня в гирлі пори і потоці вуглеводнів з об'єму реактора на стінку пористого ВВКМ [153]. Умова (1.32) показує, що концентрація активного газу у кінці

досить довгої пори відсутня.

Рішення рівняння (1.30) з граничними умовами (1.31) і (1.32) можна записати як

$$C_i = C_i^0 \cdot \exp \left[- \left(\frac{2k_i}{r \cdot D_i} \right)^{0,5} \cdot l \right]. \quad (1.33)$$

Вираження (1.33) описує розподіл реагуючого вуглеводня по довжині пори з урахуванням його розкладання на нагрітій поверхні пори. В цьому випадку швидкість осадження піролітичного вуглецю V_i з i -го вуглеводня по довжині пори буде визначена як

$$V_i = k_i \cdot C_i. \quad (1.34)$$

Для стаціонарного ізотермічного процесу з вимушеною конвекцією характерною умовою є вимушений потік реагуючих вуглеводнів з постійною швидкістю W_i . Тоді рівняння (1.28) запишеться у виді [52]:

$$D_i \frac{d^2 C_i}{dl^2} - W_i \frac{dC_i}{dl} - \frac{2k_i \cdot C_i}{r} = 0. \quad (1.35)$$

Рішення рівняння (1.33) з граничними умовами (1.31) і (1.32) представляється наступним співвідношенням

$$C_i = C_i^0 \cdot \exp \left[\frac{W_i}{2D_i} - \left(\frac{W_i \cdot 2r + 8k_i \cdot D_i}{4r \cdot D_i^2} \right)^{0,5} \right] \cdot l. \quad (1.36)$$

Стаціонарний термоградиентний процес реалізується так, щоб температура збільшувалася від гирла пори по її довжині. Доступною

реакційному газу являється поверхня з меншою температурою. В цьому випадку реакційний газ проникає в пору, як зі швидкістю дифузії, що збільшується, так і швидкістю розкладання, що збільшується, на поверхні пори.

Закон зміни температури по довжині пори можна представити у виді

$$T = T_H \cdot \exp(\alpha \cdot l), \quad (1.37)$$

де T_H - температура в гирлі пори;

$$\alpha = \frac{1}{\delta} \cdot \ln\left(\frac{T_B}{T_H}\right);$$

δ - довжина пори;

T_B - температура на довжині пори δ .

Коефіцієнт дифузії є величиною, залежною від температури, тоді його можна представити у виді:

$$D_i = D_i^H \cdot \left(\frac{T}{T_H}\right)^{1,5}, \quad (1.38)$$

де T - температура в точці пори з координатою l ;

D_i^H - коефіцієнт дифузії при температурі T_H .

Підставляючи вираження (1.37) в рівняння (1.38), отримаємо

$$D_i = D_i^H \cdot \exp(1,5\alpha \cdot l). \quad (1.39)$$

Враховуючи умови стаціонарності і залежності (1.29), (1.37) і (1.39), з рівняння (1.28) отримаємо:

$$\frac{d^2 C_i}{dl^2} + \theta \frac{dC_i}{dl} - \frac{2k_0}{r \cdot D_i^H} \exp[K_i \cdot \exp(\alpha \cdot l) - \theta \cdot l] \cdot C_i = 0, \quad (1.40)$$

де $\theta = 1,5 \alpha$; $K_i = -E_i / R \cdot T_H$.

Граничні умови для рівняння (1.40) можна представити

$$C_i|_{l=0} = C_i^0; \quad (1.41)$$

$$\left. \frac{dC_i}{dl} \right|_{l=0} \leq 0. \quad (1.42)$$

В умові (1.42) знак "рівність" відповідає жорсткому режиму термоградієнта, знак "нерівність" - м'якому. Жорсткий режим характеризується перевищенням швидкості хімічного процесу піролізу вуглеводня над швидкістю дифузії, в м'якому режимі швидкість дифузії перевищує швидкість піролізу вуглеводня.

Для стаціонарного термоградієнтного процесу з вимушеною конвекцією рівняння (1.28) з урахуванням умов (1.37) - (1.39) запишеться [52]:

$$\frac{d^2 C_i}{dl^2} + \left[\theta - \frac{Wi}{D_i^H} \exp(-\theta \cdot l) \right] \frac{dC_i}{dl} - \frac{2k_0}{r \cdot D_i^H} \exp[K_i \cdot \exp(\alpha \cdot l) - \theta \cdot l] = 0 \quad (1.43)$$

Граничні умови для рівняння (1.43) мають вигляд співвідношень (1.41) і (1.42).

Рішення рівняння (1.43) запишеться у виді

$$C_i = C_i^0 \cdot \sin \operatorname{artg}(\exp R) \cdot \exp \left[\sin^2 \operatorname{arctg} f_1(l) \cdot (1 - \exp(-2\theta \cdot l)) \cdot R - f_1(l) + R \cdot \exp(-2\theta \cdot l) \right], \quad (1.44)$$

де

$$f_1(l) = (1 - 0,25\theta^2) \cdot l + z \cdot \exp(\alpha - \theta) \cdot l \cdot (\exp(k_i \cdot \exp(\alpha \cdot l)) - \exp k_i);$$

$$R = \frac{W^2}{8\theta \cdot (D_i^H)^2}; \quad z = \frac{2k_0}{(\alpha \cdot r \cdot D_i^H)}.$$

Рішення (1.44) визначатиме розподіл концентрації вуглеводнів по довжині пори для рівняння (1.40) у разі, коли $W = 0$.

Нестационарний процес з пульсуючим тиском в умовах ізотерми характеризується рівномірним розподілом температури по товщині ущільнюваного ВВКМ, але початковий реакційний газ подається в пульсуючому режимі.

Рівняння (1.28) для таких умов буде записано

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial l^2} - \frac{2k_i \cdot C_i}{r}, \quad (1.45)$$

де τ - тривалість процесу.

Граничні умови для рівняння (1.45) мають вигляд

$$C_i(\tau)|_{l=0} = C_i^0 \cdot \cos(\omega \cdot \tau); \quad (1.46)$$

$$C_i(\tau)|_{l=\infty} = 0. \quad (1.47)$$

де $\omega = 2\pi/T$ - кругова частота;

C_i^0 - амплітуда пульсацій;

T - період коливань.

Рішення рівняння (1.45) з урахуванням граничних умов (1.46) і (1.47) буде записано

$$C_i = C_i^0 \cdot \exp \left[- \left(\frac{r \cdot \omega^2}{D_i} + \frac{2k_i}{r \cdot D_i} \right)^{0,5} \cdot \cos \varphi \cdot l \right] \cdot \cos \left(\frac{l}{(r \cdot D_i)^{0,5}} \cdot \sin \varphi \right) \cdot \cos \omega \tau, \quad (1.48)$$

де $\varphi = 0,5 \operatorname{arc} \operatorname{tg} \left(\frac{r \cdot \omega}{2k_i} \right)$.

Для нестационарного процесу з пульсуючим тиском в умовах термоградієнта рівняння (1.28) з урахуванням співвідношень (1.37), (1.38) і (1.39) матиме вигляд:

$$\frac{dC_i}{d\tau} = \frac{d^2 C_i}{dl^2} + \theta \frac{\partial C_i}{\partial l} - \frac{2k_0^i}{r \cdot D_i} \exp[K_i \cdot \exp(\alpha \cdot l) - \theta \cdot l] \cdot C_i = 0. \quad (1.49)$$

Граничні умови для рівняння (1.49) мають вигляд співвідношень (1.46) і (1.47).

Розподіл концентрації реагуючого газу по довжині пори в нестационарному випадку з умовами (1.46) і (1.47) представляється рішенням

$$C_i = C_i^0 \cdot \sin \operatorname{artg} \exp(f_2) \cdot \exp \left[\sin^2 \operatorname{arctg} f_2 \cdot (\gamma - 0,25\theta^2 - 1) \cdot l - z \cdot \exp[2(\alpha - \theta)] \cdot l \cdot \right. \\ \left. \cdot [\exp(k_i \cdot \exp(\alpha \cdot l)) - \exp k_i] - l \right] \cdot \cos(\omega \cdot \tau), \quad (1.50)$$

де $f_2(l) = (1 + 0,25\theta^2 + \gamma) \cdot l - z \cdot \exp(\alpha - \theta) \cdot l \cdot (\exp(k_i \cdot \exp(\alpha \cdot l)) - \exp k_i)$;
 $\gamma = \omega \cdot j$; $j = (-1)^{0,5}$.

Нестационарний процес з пульсуючим тиском в умовах термоградієнта з вимушеною конвекцією записується рівнянням

$$\frac{dC_i}{d\tau} = \frac{d^2 C_i}{dl^2} + \left(\theta - \frac{W_i}{D_i^H} \cdot \exp(-\theta \cdot l) \right) \frac{\partial C_i}{\partial l} - \frac{2k_i^i}{r \cdot D_i^H} \cdot \exp[K_i \cdot \exp(\alpha \cdot l) - \theta \cdot l] \cdot C_i = 0. \quad (1.51)$$

Граничні умови для даного процесу відповідають виразам (1.46) і (1.47).

Рішення поставленої задачі (1.51) має вигляд

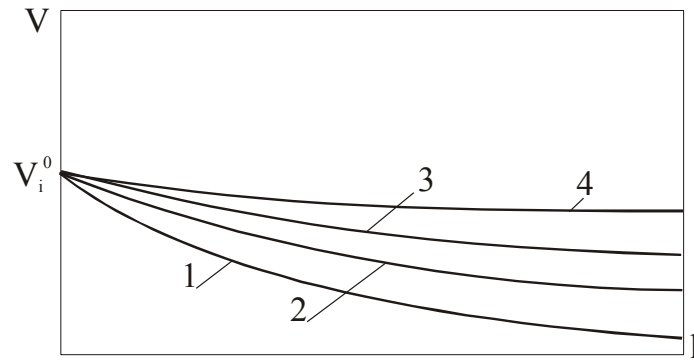
$$C_i = C_i^0 \cdot \exp(k_i) \cdot \exp \left[\frac{1}{W} \cdot \left(\frac{4k_0^2}{r^2 \cdot \beta^2} \cdot \exp 2(\beta \cdot l + k_i) + \omega^2 \cdot l^2 \right)^{0.5} \right] \cdot \cos \arctg \left(\frac{\omega \cdot r \cdot \beta \cdot l \cdot \exp(-k - \beta \cdot l)}{2k_0} \right) \cdot \cos(\omega \cdot \tau), \quad (1.52)$$

де $\beta = \frac{k_i}{\delta} \cdot [\exp(\alpha \cdot \delta - 1)]$.

Рішення (1.46) отримане для випадку, коли $W \gg D_i^H$.

Для ізотермічного процесу зміна швидкості осадження піролітичного вуглецю по довжині пори представлена на рисунку 1.2. Криві відповідають рівнянню (1.34) з урахуванням рішень (1.33) і (1.36).

Отримані результати показують, що кількість обложеного піролітичного вуглецю по довжині пори зменшується і на достатньому видаленні від гирла пори процес заповнення пористого простору практично відсутній. Збільшення швидкості подачі реакційного газу в пору W якісної зміни картини процесу осадження піролітичного вуглецю не забезпечує. Процес заповнення пористої структури ВВКМ триває до моменту заростання гирла пор.



1 - $W_1 = 0$; 2 - W_2 ; 3 - W_3 ; 4 - W_4 . ($W_1 < W_2 < W_3 < W_4$)

Рис. 1.2 Зміна швидкості осадження піровуглецю по довжині пори

В умовах термоградієнта картина осадження піролітичного вуглецю має якісно інший характер (рис. 1.3 і 1.4).

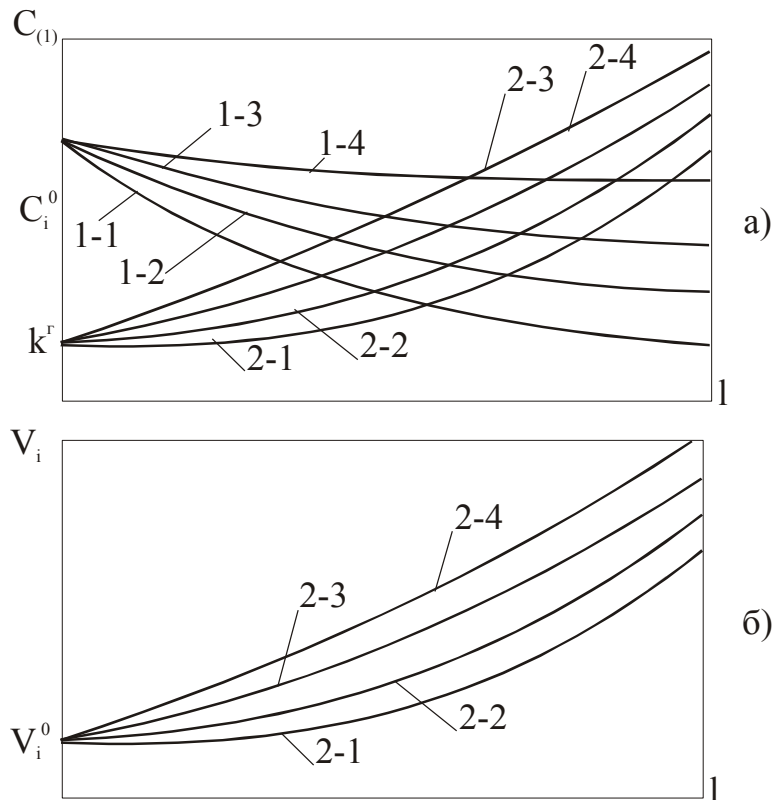


Рис. 1.3 Криві зміни концентрації реакційного газу (C_i), константи швидкості (k_i) утворення і швидкості осадження (V_i) піровуглецю по довжині пори в умовах термоградієнта (1-1; 2-1 - α_1 ; 1-2; 2-2 - α_2 ; 1-3; 2-3 - α_3 ; 1-4; 2-4 - α_4).

Концентрація реакційного газу по довжині пори зменшується, що обумовлюється процесом дифузії (рис. 1.3, а). Накладення на процес дифузії примусової подачі реакційного газу із швидкістю W збільшує концентрацію, а, отже, і швидкість осадження піролітичного вуглецю (рис. 1.4).

Константа швидкості утворення піролітичного вуглецю k збільшується з видаленням від гирла пори і визначається параметром α (1.37). Зі збільшенням різниці температур $\Delta T = T_B - T_H$ зростає швидкість утворення піровуглецю (рис. 1.3,б).

При досить великому значенні α ріст піролітичного вуглецю походить з глибини пори і закінчується повним заповненням піровуглецем пористого простору ВВКМ.

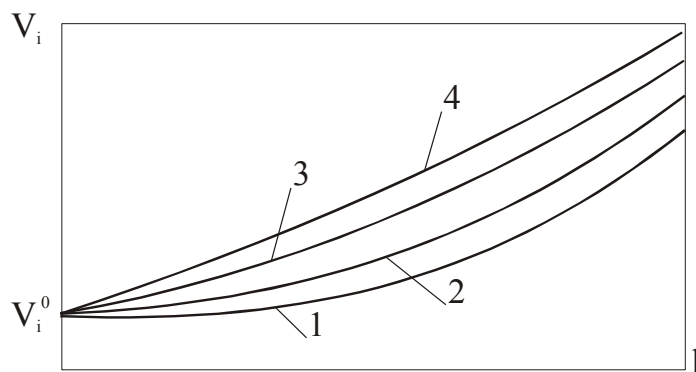


Рис. 1.4 Зміна швидкості осадження піровуглецю в умовах термоградієнта для різних значень швидкостей W подачі реакційного газу в пористу структуру ВВКМ (1 - W_1 ; 2 - W_2 ; 3 - W_3 ; 4 - W_4 . ($W_1 < W_2 < W_3 < W_4$)).

Ізотермічний процес ущільнення в умовах пульсуючого тиску представлений рішенням (1.48). Концентрація реакційного газу в кожній точці по довжині пори змінюється в межах від максимального заповнення (рис. 1.5, лінія 1-1) до мінімального (рис. 1.5, лінія 1-3). По мірі віддалення від гирла пори амплітуда зміни концентрації реакційного газу зменшується, і процес наближається до простого ізотермічного.

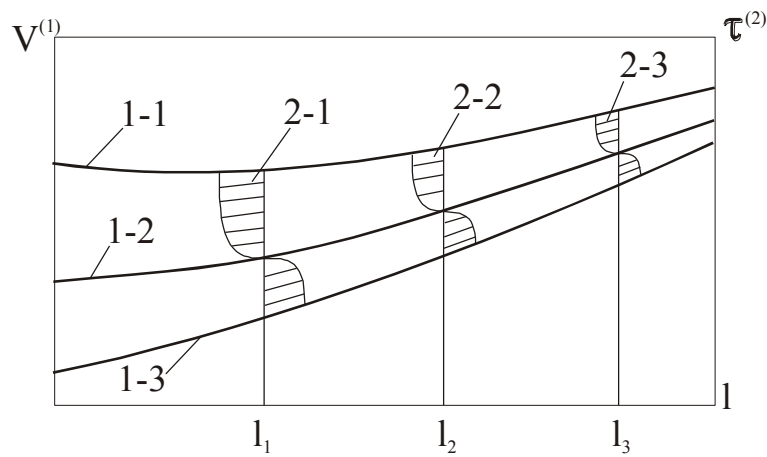


Рис. 1.5 Зміна концентрації реакційного газу по довжині пори при ізотермічному процесі в умовах пульсуючого тиску (1-1 - $\omega = 8 \pi T$; 1-2 - $\omega = 0$; 1-3 $\omega = - 8 \pi T$; 2-1 - l_1 ; 2-2 - l_2 ; 2-3 - l_3)

Принципової зміни процесу осадження піровуглецю пульсації тиску не вносять (рис 1.2), збільшення швидкості осадження піровуглецю по довжині пори не спостерігається, процес заповнення пори закінчується після моменту заростання гирла пори. Такого ж висновку дійшли автори роботи [48].

Термоградієнтний процес в умовах пульсуючого тиску без примусової подачі реагуючого газу в пористу структуру представлений рішенням (1.40) і з примусовою подачею - рішенням (1.52).

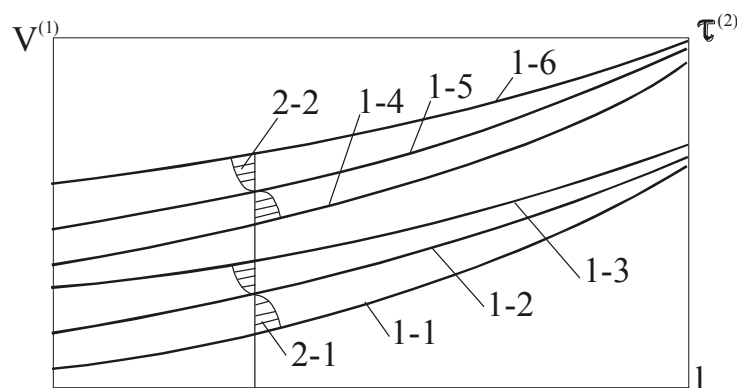


Рис. 1.6 Зміна швидкості осадження піровуглецю по довжині пори в умовах термоградієнтного процесу при пульсуючому тиску (1-1 - $\omega = 8 \pi T$; 1-2 - $\omega = 0$; 1-3 $\omega = - 8 \pi T$; 2-1 - l_1 ; 2-2 - l_2 ; 2-3 - l_3)

Графічне представлення зміни швидкості осадження піролітичного вуглецю по довжині пори приведено на рис. 1.6 і рис. 1.7. Загальна картина процесу піроуцільнення в цьому випадку відповідає термоградієнтному процесу (рис. 1.3 і рис. 1.4). З видаленням від гирла пори вплив пульсацій тиску знижується (криві 2-1, 2-2, 2-3), проте збільшення швидкості W вимушеної подачі реакційного газу в пористу структуру обумовлює значне прискорення процесу заповнення пор піролітичним вуглецем.

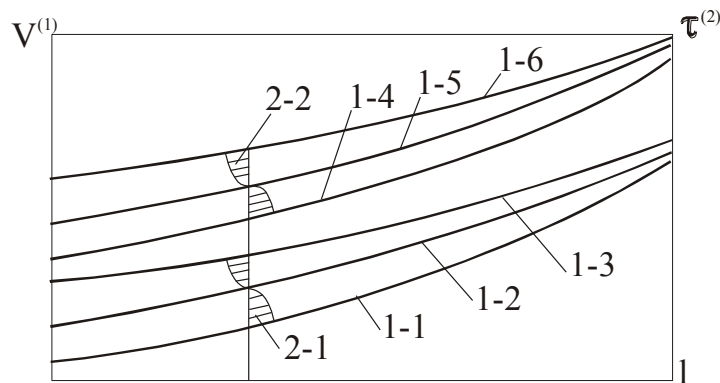


Рис. 1.7 Зміна швидкості осадження V піровуглецю в умовах пульсуючого тиску при термоградієнтном процесі для різних значень W (1-1, 1-2, 1-3; 2-1 - W_1 ; 1-4, 1-5, 1-6; 2-2 - W_2 ; $W_1 < W_2$)

З аналізу розглянутих процесів заповнення пористої структури ВВКМ піролітичним вуглецем з газової фази виходить:

- використання процесів з пульсуючим тиском не призводить до зниження часу ущільнення і збільшення об'єму обложеного піровуглецю в пористій структурі;

- примусова подача реакційного газу в пористу структуру із швидкістю W в умовах ізотермічного процесу збільшує кількість обложеного піролітичного вуглецю в об'ємі ВВКМ, проте ефективність процесу обмежується моментом заростання гирла пор;

- в умовах термоградієнтного процесу примусова подача реакційного газу із швидкістю W збільшує швидкість осадження піролітичного вуглецю по довжині пори і обумовлює зниження часу процесу ущільнення;

- для тонкостінних виробів з ВВКМ з відкритим доступом реакційного газу до обох поверхонь ізотермічний процес практично відповідає термоградієнтному. Для товстостінних виробів термоградієнтний процес прийнятніший.

1.4 Аналіз методів рідкофазного силіціювання

Нині відомі чотири методи рідкофазного силіціювання вуглецевих матеріалів :

1. метод занурення в рідкий кремній;
2. метод інфільтрації;
3. краплинний метод;
4. метод поверхневих обмазок.

1.4.1 Метод занурення в рідкий кремній

Високі фізико - механічні і триботехнічні характеристики мають карбіди кремнію, який отримують методом силіціювання.

Силіційовані вуглецеві матеріали отримують за допомогою просочення рідким кремнієм пористого графіту або композиційних матеріалів і витримці їх при постійній температурі вище за поріг карбідізації.

Існують різні теорії просочення [245], які в тій або іншій мірі уточнюють основне рівняння просочення, отримане в роботі [246]:

$$\ell^2 = \frac{\sigma_{ж-г} \cos \theta}{2\eta} r_{эф}^2 \tau \quad (1.53)$$

де $\sigma_{ж-г}$ – поверхнєве натягнення рідини;

θ – крайовий кут змочування;

η – динамічна в'язкість рідини;

$r_{эф}$ – ефективний радіус пор.

Усі вказані теорії просочення припускають, що переміщення рідини в капілярі здійснюється, як показано на рис. 1.8 а, під дією різниці сил σ_{m-g} - $\sigma_{m-ж}$.

Проте при розтіканні по поверхні графіту рідкого кремнію або при його просоченні, здійснюється зануренням в рідкий кремній, рідина в капілярі переміщається за схемою, приведеною на рис. 1.8б.

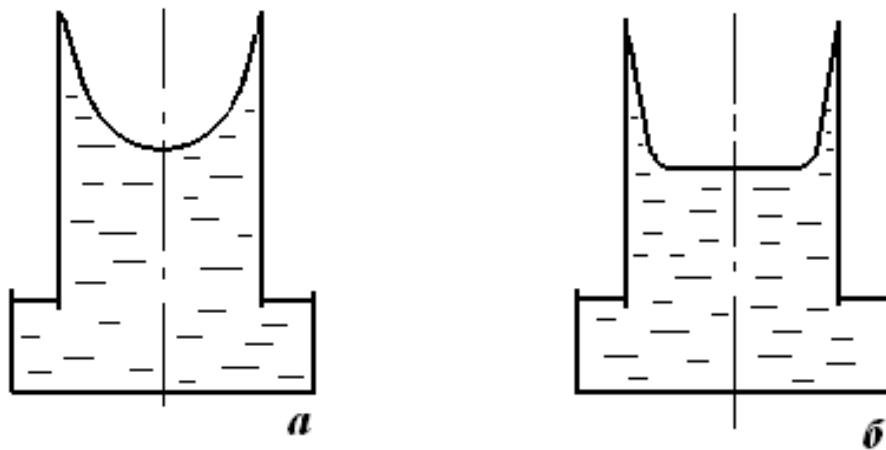


Рис. 1.8 Схема переміщення змочуючої рідини в капілярі: а - суцільним меніском; б - по механізму розтікання.

Принципова відмінність полягає в тому, що в процесі переміщення змінюється і поверхня розділу рідина - газ. Тому рідина в капілярі переміщається під дією різниці сил $\sigma_{m-g} - \sigma_{m-ж} - \sigma_{ж-g} \cos\theta$.

Розглянуті теорії просочення з вказаних позицій виконано в роботі [247]. Кінетична залежність заповнення одиничного графітового капіляра рідким кремнієм виражається рівнянням:

$$\ell = \frac{2,3(-\lg R)}{\pi \rho N v_o} \left(\Delta \sigma m \pm \pi R^2 \rho g \right) \tau^{1/2} \quad (1.54)$$

а маса рідкого металу, що просочила пористе тіло з поверхнею F :

$$M_{np} = \frac{0,73(-\lg R)F\Pi}{N'v_o} \left(\Delta\sigma n \pm \pi R^2 \rho g \right) \tau^{1/2} \quad (1.55)$$

де N' - коефіцієнт швидкості вуглецювання рідкого металу в процесі просочення;

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

R – ефективний радіус пор;

Π – відкрита пористість.

Знак "плюс" відповідає процесу просочення при розтіканні по поверхні твердого тіла, знак "мінус" - просоченню при зіткненні поверхні твердого тіла з рідиною [248].

1.4.2 Метод інфільтрації

При цьому методі графіт наводиться в зіткнення з поверхнею розплаву кремнію.

Течія рідкого кремнію в поровому просторі графіту здійснюється під дією капілярних сил.

Кінетична залежність заповнення одиничного графітового капіляра рідким кремнієм виражається рівнянням [210]:

$$\ell = \frac{2,3(-\lg R)}{\pi\rho N'v_o} \left(\Delta\sigma n - \pi R^2 \rho g \right) \tau^{1/2} \quad (1.56)$$

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

$$M_{np} = \frac{0,73(-\lg R)F\Pi}{N \cdot v_o} \left(\Delta\sigma n - \pi R^2 \rho g \right) \tau^{1/2} \quad (1.57)$$

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

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

R – ефективний радіус пор;

Π – відкрита пористість.

1.4.3 Краплинний метод

При нанесенні краплі рідкого кремнію на поверхню графіту відбувається ряд фізико-хімічних процесів: власне розтікання рідкого кремнію по поверхні, капілярне просочення пористого графіту рідким кремнієм, поверхнева дифузія кремнію по графіту, об'ємна дифузія кремнію в зерна графіту, вуглецювання рідкого кремнію, випар і так далі [248].

Припинення розтікання краплі рідкого кремнію визначається тим, що кремній одночасно проникає в графіт, науглероджується і виділяється на поверхні графіту у вигляді граничного карбідного шару.

Впливом дифузійних процесів при цьому можна нехтувати, оскільки їх швидкість незрівнянно менше швидкості просочення і вуглецювання. Рівновага поверхневих сил в цьому випадку не настає, тому можна вважати, що зупинка ізотермічного процесу розтікання краплі станеться, коли сума мас кремнію, що просочив графіт і закристалізувався на його поверхні, виявиться рівній початковій масі краплі [210].

Необхідні умови течії:

1. умова течії рідини з розчиненням твердого тіла без руйнування порового простору [249]:

$$C_1 \leq 2\rho_{T_o} \left(R_{cp} - r \right) / r \quad (1.58)$$

$$C_{1\max} = C_p \left(\pi r^2 / \Pi_{ak} V_o \right) \left(\ell_{ox} \ell_{oy} \ell_{oz} \right)^{1/3}$$

- кінетичне розчинення вуглецевого матеріалу:

$$C_1 = C_p \left[1 - \exp \left(2k_c t / r \right) \right] \quad (1.59)$$

- дифузія атомів вуглецю в розплав:

$$C_1 = \left(C_o / 2 \right) \left\{ 1 - \exp \left[-Dt \left(\xi / r \right)^2 \right] \right\} \quad (1.60)$$

2. умова течії розплаву при диспергуванні поверхні твердого тіла без руйнування порового простору:

$$\sigma_{T-ж} \leq 10kT / r^2 \quad (1.61)$$

3. умова течії розплаву з утворенням зародків на поверхні твердого тіла або твердих інтерметалевих з'єднань без порушення структури порового простору:

$$3\rho L r_o / 2rM - \Delta H \Delta T / T_{пл} > 0 \quad (1.62)$$

Масу кремнію, що закристалізовувався на поверхні графіту, можна описати рівнянням:

$$M_{kp} = \frac{A_{Me}}{XA_C} F(1 + \Pi) \frac{2}{\sqrt{\pi}} C_o D^{1/2} \tau^{1/2} \quad (1.63)$$

де D – коефіцієнт дифузії вуглецю в рідкий кремній;
 C_o – концентрація вуглецю на межі зіткнення рідкого кремнію з графітом;
 X – стехіометричний коефіцієнт;
 A_{me}, A_c – атомні маси кремнію і вуглецю;
 F – кінцева площа розтікання.

1.4.4 Метод поверхневих обмазок

Цей метод заснований на тому, що на поверхню графітових виробів наносять обмазку, що містить кремній. Обмазка складається з порошкоподібного кремнію і зв'язуючого. В якості зв'язуючого може бути використаний водний 20 % розчин карбометилцелюлози [208].

Після нанесення обмазку сушать при температурі 423 К. Далі проводять процес просочення при температурі 1773 ± 10 К, а потім карбідізують з нагрівом до температури 1923 К у вакуумі. В процесі просочення течія рідкого кремнію здійснюється по механізму розтікання.

1.5 Формування структури вуглецевих композиційних матеріалів (ВКМ)

1.5.1 Способи модифікації структури і властивостей ВКМ

Властивості вуглецевих композиційних матеріалів залежать не лише від властивостей вживаних початкових матеріалів, але і від технологічних операцій, що виконуються при їх виготовленні. Змінюючи режим технологічних операцій, можна певним чином впливати на характеристики отримуваних композитів. Нижче приведені деякі закономірності формування структури вуглецевих композиційних матеріалів (ВКМ) [82, 105,113].

Зміна міри армування наповнювача по напрямках армування дозволяє регулювати характеристики міцності, теплофізичні і інші властивості композиту, тобто створювати матеріал з необхідною анізотропією властивостей.

Зміна розміру осередку робить вплив на міру заповнення каркаса вуглецевою матрицею, що у свою чергу впливає на щільність і пористість матеріалу, а також на характеристики міцності і теплофізичні характеристики. Застосуванням вуглецевих джгутів різної товщини також можна регулювати розмір осередку в каркасі. Використання стержневих і тканинних наповнювачів дозволяє створювати більше впорядковану структуру армування і матеріали із стабільнішими характеристиками [82, 83].

Термохімічна обробка армуючого каркаса робить істотний вплив на властивості композиту залежно від вживаних для обробки речовин і температурного режиму.

Залежно від природи просочуючої речовини можна отримувати матриці різного виду: з пека - кокс, з фенолоформальдегідної смоли - скловуглець і так далі.

Подальша термообробка (графітація) у вакуумі, інертному або відновному середовищі дозволяє перетворити отриману в досконалішу вуглецеву структуру, що, у свою чергу, робить вплив на властивості композиту - збільшується теплопровідність, зменшується коефіцієнт лінійного термічного розширення [66, 68, 78, 81].

Використання для просочення фенолоформальдегідної смоли з подальшою карбонізацією і подальшою графітацією забезпечує збереження форми і структури армуючого каркаса, що позитивно позначається на стабільності механічних властивостей кінцевого композиційного матеріалу [63, 64, 67].

При використанні для отримання вуглецевих композиційних матеріалів рідкофазного способу ущільнення шляхом регулювання

кількості циклів просочення – карбонізація забезпечується досягнення необхідних характеристик отриманого матеріалу. В цьому випадку в певній залежності знаходяться механічні характеристики (міцність, модуль пружності) і теплопровідність [44, 49, 51, 70].

При виготовленні вуглецевих композиційних матеріалів із застосуванням газофазних методів властивості отриманого матеріалу можуть регулюватися за рахунок режиму насичення. Зниження температури піролізу і швидкості просування ізотерми до мінімальних як при способі з перепадом температур, так і ізотермічному сприяє отриманню більшої і більше рівномірної щільності. При використанні ізотермічного процесу (при об'ємному ущільненні) застосування пульсуючих режимів вакуум - тиск забезпечує більш рівномірне підвищення щільності і зниження газопроникності до 10^{-8} см/с [52, 56, 58].

Відомі газофазні методи ущільнення вуглецевих композиційних матеріалів припускають використання метану з температурою процесу 1273 ± 50 К. Підвищення економічної ефективності вуглецевих композиційних матеріалів припускає зниження температури процесу ущільнення [53].

Низькощільні вуглецеві композиційні матеріали отримують за технологією рідкофазного висадження [54] чи методом пресування із застосуванням пороутворювачів [55].

Проведення при температурі 3073...3273 К процесу графітації матеріалу, що пройшов певну кількість циклів просочення - карбонізація, дозволяє забезпечити проходження в нім усадкових процесів. При проведенні потім циклів просочення - карбонізація досягається додаткове ущільнення з відповідним ростом щільності матеріалу і механічних характеристик. Різний рівень температур процесу графітації забезпечує можливість регулювання і величинами теплопровідності [51, 56].

1.5.2 Призначення і склад зв'язуючих

Полімерна матриця, утворена отвердінням зв'язуючого, є найважливішим компонентом композиційних матеріалів. Матриця фіксує форму сформованої заготовки, забезпечує розподіл навантажень і напруги між компонентами, формує властивості композиційного матеріалу в цілому.

Залежно від структури і типу зв'язуючих, вони можуть поступати із заводу-виготівника в готовому виді або готується із складових безпосередньо перед використанням.

Основним компонентом зв'язуючих, що отверджуються є суміш реакційноздатних олігомерів, що називаються смолою.

Для отвердіння смоли, реакційні групи які не здатні реагувати між собою, використовуються отверджувачі, які стають ланками сітчастого олігомеру.

Окрім смоли і отверджувача для прискорення процесу отвердіння вводяться каталізатори. Каталізатори не входять до складу полімерів, що утворюються.

Для забезпечення раціональної в'язкості зв'язуючих використовуються інертні розчинники. Раціональна в'язкість зв'язуючих забезпечує кращі умови поєднання з наповнювачем і необхідне співвідношення зв'язуюче - наповнювач.

Перед формуванням виробів розчинник має бути повністю видалений.

У разі дуже низької в'язкості створюються умови стікання зв'язуючого з волокнистих наповнювачів. В цьому випадку до складу зв'язуючого вводиться загусники. Загусниками служать полімери або високов'язкі олігомери, що розчиняються в зв'язуючому.

Зв'язуючі діляться на два великі класи. Один клас представлений зв'язуючими, які отвердіють по реакції полімеризації. Другий клас зв'язуючих отвердіє по реакції поліконденсації.

1.5.3 Типи зв'язуючих

До зв'язуючих першого класу, які отверджуються по механізму полімеризації, відносяться зв'язуючі на основі ненасичених складних ефірів, епоксидні зв'язуючі, полімалінати, олігоакрілати, циклоаліфатичні і похідні циуранової кислоти.

До зв'язуючих другого класу, які отверджуються по механізму поліконденсації, відносяться фенолоформальдегідні смоли, смоли аміноформальдегідів, кремній органічні смоли і олігоциклічні зв'язуючі.

Для отримання карбонізованих вуглецевих композиційних матеріалів використовують фенолоформальдегідні смоли. Ці смоли бувають новолачними або резольними [110].

Новолачні смоли отримують по реакції фенолу з формальдегідом в кислому середовищі. В якості каталізатора використовується щавлева кислота [110].

Для отримання високоплавких новолаков в якості каталізатора застосовується малеїнова кислота.

Молярне співвідношення формальдегіду і фенолу складає (0,75-0,85):1. Для отримання зв'язуючих новолаки дроблять, змішують з отверджувачем, і при необхідності розчиняють в органічному розчиннику. Як отверджувач використовують гексамителентетрамін (ГМТА), вміст якого складає 10-11 % від ваги смоли.

Резольні смоли отримують взаємодією фенолу з формальдегідом в лужному середовищі. Залежно від призначення резолу молярне співвідношення формальдегіду і фенолу складає від 1:1 до 3:1. В якості каталізатора використовується гідроксид і карбонат натрію [110].

Залежно від умов отримання резольні смоли бувають твердими, високов'язкими і рідкими. Для отвердіння резольних смол не потрібно використання отверджувачів.

1.5.4 Структура і властивості отверджених зв'язуючих

Зв'язуючі, які отверджуються представляють аморфні полімери, які мають гетерогенну структуру, - мікрогель, мікрозерниста або глобулярна. Механічні характеристики отверджених зв'язуючих представлені в таблиці 1.6, фізичні в таблиці 1.7 [111].

Таблиця 1.6

Механічні властивості отверджених зв'язуючих

Показники	Полімалеїнатні	Епоксидні	Фенолоформаль дегідні
Модуль пружності, ГПа	2,2-3,5	2,5-3,0	1,4-5,0
Межа міцності, МПа			
- розтягування	0,25-0,45	-	0,4-0,9
- стискування	0,30-1,50	1,3-1,8	0,6-2,8
- вигин	0,24-1,05	0,6-1,3	0,5-1,1
Ударна в'язкість, МПа·м	400-800	1100-1800	250-600
Теплостійкість по Мартенсу, К	320-343	360-423	413-523

Таблиця 1.7

Фізичні властивості зв'язуючих

Показники	Полімалеїнатні	Епоксидні	Фенолоформаль дегідні
Щільність, г/см ³	1,41-1,43	1,20-1,30	1,23-1,32
Питома теплоємність, ккал/кг·°С	0,3-0,5	0,3-0,5	-
Коефіцієнт лінійного термічного розширення, ·10 ⁵ 1/°С	5,0-5,8	4,8-8,0	6,0-8,0
Питомий електричний опір, Ом·см	1·10 ¹⁴ -6·10 ⁵	1·10 ⁵ -8·10 ¹⁶	10 ¹¹ -10 ¹²
Діелектрична проникність	4,1-4,5	3,2-4,5	3,0-5,0
Водопоглинання, %	0,1-0,2	0,01-0,08	0,3-0,4

Більшість отверджених зв'язуючих відрізняються високою хімічною стійкістю, малими проникністю для низькомолекулярних речовин і сорбційною здатністю.

1.5.5 Класифікація вуглецевих волокон

У сучасній науково-технічній літературі класифікація вуглецевих волокон (ВВ) часто заснована на величині кінцевої температури термообробки при отриманні ВВ шляхом термолізу органічної сировини і вмісті вуглецю у складі продукту [112].

При низьких температурах відбувається часткове, потім глибше збагачення продукту вуглецем і формується карбонізоване у більшій або меншій мірі ВВ. При подальшому підвищенні температури у ряді випадків відбувається кристалізація і настає фаза графіту.

У міру розвитку досліджень і технології виробництва були отримані і виділилися в окрему групу дуже важливі для сучасної техніки більше високоміцні і високомодульні ВВ, і була використана їх класифікація, заснована на фізико- механічних властивостях (табл. 1.8) [113].

Таблиця 1.8

Класифікація вуглецевих волокон, заснована на фізико- механічних властивостях

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

Останніми роками знайшла застосування класифікація вуглецевих волокон, заснована на відмінностях в областях їх використання,

частковості для конструкцій, теплозахисти, матеріалів з регульованими електрофізичними і фізико-хімічними властивостями (сорбенти, носії каталізаторів, фільтри та ін.).

1.6 Властивості вуглецевих композиційних матеріалів

Властивості вуглецевих композиційних матеріалів змінюються в широкому діапазоні і визначаються багатьма чинниками: властивостями армуючого наповнювача і природою матриці, мірою наповнення, взаємодією на межі розділу наповнювач - матриця, умовами просочення, отвердіння, карбонізації, графітації, кількістю циклів просочення - карбонізації, умовами газофазного осадження піровуглецю. Крім того, необхідно враховувати геометричне розташування волокон, що впливає на структуру матричного вуглецю, а отже, на властивості композиту. У зв'язку з цим порівняння властивостей вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів необхідно робити з урахуванням складу, структури армування, технології виготовлення і напряму вирізки зразків цих матеріалів із заготовок і деталей [45, 63, 74, 78, 84].

Щільність вуглецевих композиційних матеріалів залежно від вказаних вище чинників, може змінюватися в межах від $1,35 \cdot 10^3$ до $2,0 \cdot 10^3$ кг/м³ [56].

Для вуглецевих композиційних матеріалів на відміну від інших матеріалів характерне поліпшення деяких механічних характеристик з підвищенням температури. Це обумовлюється релаксацією внутрішньої напруги за рахунок поліпшення пластичних властивостей при підвищених температурах і "заліком" дефектів внаслідок термічного розширення матеріалу при повторному нагріві до температури виготовлення.

1.7 Застосування вуглецевих композиційних матеріалів

Основними властивостями вуглецевих композиційних матеріалів, що обумовлюють їх застосування в таких областях, як авіація і космонавтика, металургія, машинобудування, реакторобудування, медицина, є термічна, ерозійна та хімічна стійкість, механічна міцність, зносостійкість і стабільні коефіцієнти тертя, регульована пористість [56, 69, 72, 94, 115, 139].

Авіабудування.

У Великобританії робляться заготовки з вуглецевих композиційних матеріалів для гальмівних дисків діаметром 0,6 м проте товщина виробів з пірографітовою матрицею обмежена 25 мм. Диски експлуатуються в літаках "Конкорд". Матрицею для вуглецевих композиційних матеріалів, вживаних в якості гальмівних дисків, зазвичай служить карбонізований пек або смола, а також піровуглець, армуючим елементом - вуглецева тканина або неорієнтоване вуглецеве волокно. Міцність на вигин таких композиційних матеріалів, вживаних для виготовлення гальмівних деталей, складає 103 МПа, а міцність на стискування - 138 МПа. Найбільша перевага вуглецевих композиційних матеріалів полягає в термостабільності їх властивостей до 2773 К в інертній атмосфері і до 1173 К в окислювальному середовищі, якщо поверхня оброблена антиоксидантом [51, 56].

Над проблемою виготовлення деталей гальмівних систем з вуглецевого матеріалу працює також фірма «Мессир-Испано-Бугат» (Франція) спільно з фірмою «СЕР». Результатом цієї роботи стали дві конструкції гальмівних систем для літака «Мираж-2000»: гібридна і структурна. У гібридній конструкції ротор зібраний з дисків, виготовлених з вуглецевих композитів марки «Сепкарб-45» на вуглецевому (віскозному) волокні, статор - з графіту фірми «Ле Карбон Лоррен». Виявилось, що маса гальм з вуглецевих композиційних матеріалів на 42 % менше маси звичайних гальм, виконаних з металу. Ця система розрахована на 150

польотів [241, 242].

Структурна конструкція складається цілком з вуглецевого композиційного матеріалу «Сепкарб-43», армованого вуглецевими волокнами на основі ПАН; її маса на 42...48 % менше маси традиційних гальмівних систем. Структурна конструкція розрахована на 400...600 польотів. Проте її вартість в 1,5...2,0 рази вище за вартість металевих гальм.

На авіалайнерах Українського і Російського виробництва застосовуються фрикційні гальмівні елементи їх матеріалів Термар-ФММ, Термар - ДФ, Термар - АДФ [287, 288].

Для розробки фрикційних композиційних матеріалів істотну роль грають методи розрахунку коефіцієнтів тертя. Методи засновані на обліку структурної неоднорідності поверхні тертя [57].

У космічних об'єктах.

У програмі «Аро11о» використовували силову електроустановку на ізотопах. Джерело ізотопів має бути захищене навіть у разі повернення в земну атмосферу. Капсула джерела ізотопів була ще поміщена в тепловий контейнер з подвійними стінками; зовнішня поверхня контейнера виготовлена з вуглецевого композиційного матеріалу «Пирокарб-406». Контейнер успішно виконав свою функцію при поверненні космічного корабля «Аро11о 13».

Роботи у напрямі високотемпературного теплозахисту для транспортного космічного корабля «Шаттл» проводила фірма «Воут» (США). Вуглецевий композиційний матеріал теплозахисту корабля задовольняв усім поставленим вимогам: достатня відтворюваність рівня характеристик міцності, особливо при 1650°C (температура носка і кромки крил), стійкість до аеродинамічних навантажень і великих термічних градієнтів на поверхні деталі, максимальна стійкість до ударів і інших перенапружень, достатня окислювальна стійкість без падіння міцності при вході корабля в атмосферу [56].

Франція спільно з Іспанією проводять роботи із створення вуглецевих композиційних матеріалів для авіакосмічної техніки. В результаті досліджень створена серія вуглецевих матеріалів марки "Сепкарб", які знаходять широке застосування для виготовлення вузлів реактивних двигунів на твердому паливі. В якості армуючого наповнювача в цих матеріалах використовують вуглецеві волокна з віскозного, ПАН і пекової сировини, а матрицею служить кокс фуранової смоли і пека, а також піровуглець [56, 83, 72, 104].

Вуглецеві композиційні матеріали поєднують в себе усі кращі властивості стандартних матеріалів і мають унікальні характеристики. При значеннях щільності в межах 1500 кг/м^3 вуглецеві композиційні матеріали перевершують по стійкості до абляції традиційні матеріали. До переваг належать [72, 82, 83, 104, 286]:

- унікальна жаростійкість, низькі коефіцієнти температурного розширення і теплопровідності у напрямі базисних площин, стійкість до термічних ударів, стабільність розмірів, мала втрата маси матеріалу, підвищена теплота абляції, високі питомі фізико-механічні характеристики;

- широка можливість варіації властивостей вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів шляхом зміни початкових компонентів, параметрів процесу, орієнтації армуючих волокон.

Американська фірма авіаційних матеріалів АФМЛ спільно з фірмами «Дженерал електрик» та «Юнион Карбайд» веде розробку носових обтікачів з вуглецевих матеріалів, вважаючи їх кращими матеріалами для цієї мети. Нові обтікачі з об'ємно-армованого вуглецевого композиційного матеріалу мають опір окисленню повітрям при високих температурах, хорошими механічними властивостями при великих аеродинамічних навантаженнях. Натурні випробування показали, що носові обтікачі зберегли свою форму і запобігли перегріванню чутливих приладів при роботі в тяжких умовах (температура $> 3033 \text{ К}$, швидкість $> 5370 \text{ м/с}$).

Фірма веде роботу у напрямі зниження вартості і збільшення геометричних розмірів деталей, а також оцінки матеріалів відносно показників мінімальної абляції, ерозії і радіаційної стійкості.

Металургія.

Прес-форми для гарячого пресування тугоплавких металів і сплавів з вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів мають високу міцність (у 5...10 разів вище, ніж у графіту), високий опір до термічного удару, малу масу, хімічну інертність, здатність швидко охолоджуватися і, крім того, тривалішим терміном експлуатації [73, 74, 82].

Пуансони з вуглецевого композиційного матеріалу характеризуються високою міцністю при стискуванні ($\sigma_{сж} > 105$ МПа при 2773 К), низькою теплопровідністю і хорошими теплоізоляційними властивостями.

Прес-форми з вуглецевих композитів зазвичай отримують методом намотування вуглецевої нитки або стрічки з подальшим ущільненням вуглецевою матрицею. Пуансони виготовляють з шарів карбонізованої або графітованої тканини. Заготівлі просочують різними вуглецьвмісними імпрегнатами залежно від призначення.

Застосування методу намотування при виготовленні матриці забезпечує високу міцність по колу прес-форми, а укладання шарів тканини при виготовленні пуансона дає високу міцність на стискування. Прес-форми для гарячого пресування випускають багато фірм, що виробляють вуглецеві композиційні матеріали.

Фирма «Файберматеріалс інк» випускає форми марки "Філкарб" з внутрішнім діаметром від 38,2 до 660 мм і завдовжки від 50,8 до 936 мм. Кожна прес-форма має вкладиш з тонкостінного графіту, який захищає стінки прес-форми від дії прес-порошків. Прес-форми фірми "Файберматеріалс інк" витримують більше 300 процесів пресування.

Фірмою "Карборундум" з вуглецевого композиційного матеріалу марки "Карбитекс" були виготовлені прес-форми для гарячого пресування

порошків тугоплавких з'єднань. При використанні такого прес-інструмента вдалося отримати заготовлю з карбїду колумбїю з щільністю 98 % від теоретичної. При цьому прес-форма працювала при температурі 2273 К і тиску 170 МПа.

Завдяки використанню прес-форми з вуглецевого композиційного матеріалу стало можливим виготовлення повітрязабірника з титанового сплаву для літака. Повітрязабірник має загальну довжину близько 1,4 м і змінний переріз від кільця діаметром 700 мм до прямокутника 520 x 700 мм. Відсутність заклепок в цій складній деталі підвищує її герметичність і стійкість до дії палива [74].

Штампи з вуглецевого композиційного матеріалу зберігають міцність до 1273 К. Маса такого штампу 84 кг, тоді як маса штампу з інструментальної сталі в 100 разів більше. Крім того, усадка вуглецевого матеріалу при охолодженні ближче до усадки титанового сплаву, чим до усадки сталі. Найбільш ефективно застосування вуглецевих композиційних матеріалів для теплових вузлів вирощування монокристалів по методу Чохральського. Можливості реалізації методів для виготовлення теплових вузлів розглянуті в роботі [58, 69].

Дуже перспективним видається створення і застосування нагрівальних елементів з вуглецевих композиційних матеріалів. Вони можуть застосовуватися у високотемпературних вакуумних печах або печах з інертною атмосферою, працюючих при температурі до 3273 К. З вуглецевих композиційних матеріалів можуть бути виготовлені стержневі, трубчасті, плоскі, коробчаті нагрівачі різних розмірів. Такі нагрівачі мають хороші електричні характеристики, мають високу стійкість в парах агресивних металів (кремній, алюміній та ін.) [58, 64, 69, 108, 282].

Машинобудування

Широко відомі підшипники ковзання на основі графіту, тертя, що мають малий коефіцієнт, високу теплопровідність і стійкість в агресивних середовищах. Особливо ефективно їх застосування у вузлах тертя, де інші

антифрикційні матеріали, що вимагають мастила, не працюють із-за високих або низьких температур і агресивності середовища.

Вуглецеві антифрикційні матеріали марки НИГРАН, НИГРАН-В є матеріалами на основі графіту, просоченого полімерним зв'язуючим. Вони мають високу міцність при стискуванні ($\sigma_{сж} \leq 160$ МПа) і вигині ($\sigma_{и} \leq 66$ МПа). Проте просочення полімерами значно знижує температуру експлуатації підшипників: у відновній і нейтральній середовищах з 1573...1773 К до 573 К і в окислювальному середовищі з 673 до 473 К [56].

Особливий інтерес представляють антифрикційні матеріали на основі вуглецевих волокон, фенолоформальдегідної і фторопластової матриць [20, 28, 30, 51, 59, 60]. Такі вуглецеві композити мають низькі коефіцієнти тертя, низький знос і високу хімічну стійкість.

Перспективним напрямом застосування вуглецевих композиційних матеріалів є виготовлення на їх основі хімічних джерел струму, які характеризуються вищою механічною стійкістю, довговічністю і значно меншою масою [51].

Медицина

У медицині вуглецеві композиційні матеріали мають перспективу використання для виготовлення армуючих пластинок для з'єднання кісток при переломах, виготовлення серцевних клапанів, зубів, що імплантуються. Ці матеріали характеризуються біосумісністю з тканинами людини, міцністю, гнучкістю, легкістю. Вони відмінно приживаються, не даючи небажаних реакцій. Фіксувальні пластинки вже успішно випробувані на тваринах. Розпочаті випробування на людині [283, 285].

Стрижні тазостегнових суглобів з вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів, розроблені в Німеччині, мають високу втомну міцність і необхідний рівень деформацій.

В найближчому майбутньому передбачаються виготовлення зубних протезів з вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів і розробка методів їх імплантації. Французька фірма СЕП випускає вуглецеві

композиційні матеріали медичного призначення марки "Биокарб", що поєднують біологічні властивості вуглецю, біомеханічні, - композицій і трибологічні, характерні для кераміки. Стрижнями з вуглецевих композиційних матеріалів, призначеними для зубних протезів, займаються також в Японії [56].

Широке поширення отримує клас пристроїв для безпосереднього обігріву людини: електрогрілки, електроковдри, жилети, куртки, взуття і так далі [61]. У таких пристроях найбільш ефективними є вуглецеві матеріали волокнистої будови.

Реакторобудування.

Як вказувалося вище, вуглецеві матеріали мають високу радіаційну стійкість, і оскільки вони за своїми характеристиками міцності перевершують усі відомі марки реакторного графіту, то видається перспективним їх застосування для вузлів активної зони високотемпературних газоохолоджуваних реакторів. Їх застосування дозволить підвищити надійність роботи реактора. Можливе їх застосування в якості матеріалів основних елементів активної зони: торцевих і бічних відбивачів; каналів для розміщення стрижнів управління і захисту (СУЗИ); розвантажувальної труби для вивантаження кульових тепловиділяючих елементів з активної зони і інших напружених вузлів [62].

Висновки до розділу 1

1. Проведено аналіз триботехнічних систем і матеріалів. Встановлено, що якнайповніше описує процес зносу в зоні тертя теорія втомного руйнування, яка враховує накопичення мікроушкоджень. Запропоновані феноменологічні моделі оцінки коефіцієнтів тертя не враховують структуру композиційних матеріалів і властивості компонентів композиту.

2. В умовах сухого тертя найбільш ефективними антифрикційними матеріалами є вуглецьфторопластові композити. Проте вміст в них вуглецевих компонентів складає близько 20...25%. Збільшення вмісту вуглецевих компонентів вище 25...30% забезпечує значне вдосконалення їх функціональних властивостей.

3. Методи мікромеханіки композиційних матеріалів забезпечують прогнозування пружних і теплофізичних характеристик вуглецевих композитів. Застосування підходів мікромеханіки до прогнозування функціональних властивостей структурно - неоднорідних матеріалів, компоненти яких піддаються термохімічним перетворенням, припускає розробку нових методів і алгоритмів розрахунків.

4. Процеси отвердіння фенолоформальдегідних зв'язуючих досить повно досліджено. Проте їх опис припускає розробку кінетичних рівнянь, що враховують процеси автоприскорення і автогальмування. Точне виконання розрахункових температурно - тимчасових режимів отвердіння заготівель ВКМ можливо із застосуванням адаптаційних моделей управління нагрівом термічних установок.

5. Проведено математичний аналіз можливих методів ущільнення пористої структури ВКМ з газової фази ізотермічним методом, термоградієнтним методом в умовах вимушеної конвекції, пульсуючого тиску і нестационарних режимах. Встановлено переваги і недоліки усіх методів, умови їх оптимального застосування.

6. Математичний аналіз ізотермічних і термоградієнтних методів ущільнення пористої структури ВКМ з газової фази в умовах конвективної або пульсуючої подачі реакційних газів, показав, що для тонкостінних заготовель з ВКМ переважний ізотермічний метод з двостороннім доступом реакційних газів, для товстостінних виробів - термоградієнтний метод.

7. Відомі методи розрахунків процесу силіціювання і вакуумно - компресійного просочення повною мірою не враховують реальну пористу структуру ВКМ і динамічні ефекти течії розплавів і суспензій по капілярах.

8. Представлено опис функціональних характеристик ВКМ і можливі сфери їх застосування в авіабудуванні, космічних об'єктах, металургії, машинобудуванні, медицині, електротехніці і інших галузях науки і техніки.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Армуючі наповнювачі на основі вуглецевих волокон

Композиційні матеріали конструкційного призначення формуються армуючими наповнювачами з вуглецевих волокон на основі поліакрилонітрилу і гідратцелюлози (віскоза). Промисловістю випускаються вуглецеві армуючі наповнювачі у вигляді джгутів, стрічок, тканин.

У таблиці 2.1 представлено види і форми одновимірних армуючих наповнювачів на основі вуглецевих волокон. Найбільш характерними властивостями таких армуючих елементів є лінійна щільність, щільність волокна, межі міцності і модулі пружності.

Таблиця 2.1

Характеристики вуглецевих волокон і армуючих наповнювачів

Марка	ДЕСТ, ТУ	Лінійна щільність, текс	Модуль пружності, ГПа	Межа міцності, ГПа	Щільність волокна, г/см ³
1	2	3	4	5	6
УКН-5000	ДЕСТ 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
УКН-М Марка 1 Марка 2	ТУ 1916-146-05763346	190 760	225 ± 20 225 ± 20	1,65 1,40	1,75 ± 0,04 1,75 ± 0,04
«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

Продовження табл. 2.1

1	2	3	4	5	6
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
УК	ТУ 1916-214-51385208-2002	27 ± 5	200	2,0	1,75 ± 0,05
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
ВПр-19	ТУ 48-20-23-78	-	400	1,50	1,80

У таблиці 2.2 представлено типи і характеристики вуглецевих стрічок і тканин. Основними характеристиками є ширина полотна, маса одного квадратного метра, щільність волокна. Для підвищення експлуатаційних характеристик тканини ТМП-3 і ТМП-4 оброблені в середовищі природного газу з осадженням піровуглецю.

Таблиця 2.2

Характеристики вуглецевих тканин і стрічок

Найменування	Ширина, мм	Маса 1м ² ,	Межа міцності на вигин у вуглепласт ику, ГПа	Щільність волокна, ·10 ⁻³ кг/м ²	ДЕСТ, ТУ
1	2	3	4	5	6
«Агро - С»	110 ± 20	25 ± 5	30	1,73 ± 0,05	СТО 75969440-012-2009
«Агро - С» - М	110 ± 20	25 ± 5	20	1,82 ± 0,05	ТУ 1916-002-75969440-2007
УК – П	110 ± 20	27 ± 5	1,30	1,73 ± 0,05	
УК – ВМ	110 ± 20	27 ± 5	1,10	1,73 ± 0,05	

Продовження табл. 2.2

1	2	3	4	5	6
УОЛ-300-2-3К-63-ЭД	300 ± 7	63 ± 5	1,37	-	
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*	-	ДЕСТ 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	ДЕСТ 28006-88
ЭЛУР-0,08ПА	220 ± 20	15 ± 5	0,90*	1,50 ± 0,05	ДЕСТ 28006-88
ЭЛУР-П марки КП	245 ± 20	30 ± 5	1,10*	1,71 ± 0,05	ТУ 1916-005-75969440-2008
КУЛОН-500/0,07	205 ± 15	14 ± 5	1,00*	1,90	СТО 75969440-007-2009
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
УТ-900П	900 ± 7	560 ± 30	-	-	СТО 1916-502-75969440
«Арагон» УТ-900ПТ	900 ± 10	1000 ± 20	-	-	СТО 75969440-011-2009
Урал Т-10, 12, 15, 22	500 ± 50	310 ± 35	981 н-основа 343 н-уток	-	ДЕСТ 28006-88
Урал ТР-3/2	210 ± 10	650	784 - 882	-	ДЕСТ 28006-88
Хортица	630 ± 30	400 ± 50	-	-	
ТГН-2М	600 ± 20	310 ± 25	-	1,4	ТУ 48-19-20
Этан	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

2.2 Структура і властивості матричних матеріалів

Піролітичний графіт отримують при температурі не нижче 2073 К і має значну анізотропію по структурі і властивостям. Щільність пірографіта складає 2,10 – 2,15 г/см³, пористість не більше 1,0 %, міцність при стискуванні 100...140 МПа, теплопровідність 336 Вт/м·К у площині осадження і 4,4 Вт/м·К – у перпендикулярній площині.

Новолачна фенолоформальдегідна смола СФ – 010 ДЕСТ 18634 – 80 [110] є олігомером лінійної будови, що отримується в результаті взаємодії фенолу і формальдегіду при співвідношенні фенол : формальдегід = 1 : 0,78...0,86 у присутності кислотних каталізаторів. Основні властивості новолачної фенолоформальдегідної смоли представлено в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3

Властивості новолачної фенолоформальдегідної смоли СФ – 010

Щільність, кг/м ³	1220...1270
Температура каплепадіння, К	368...378
Вміст вільного фенолу, %	не більше 9

У звичайних новолаках міститься [110]:

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

В якості отверджувача для новолачної смоли СФ-010 застосовується ГМТА (гексаметилентетрамін) по ДЕСТ 18634-80. Органічним розчинником єднального на основі СФ-010 є етиловий спирт по ДЕСТ 5964-82.

Розширення сировинної бази у виробництві ВВКМ припускає використання інших типів зв'язуючих. У дослідному виробництві ВВКМ з успіхом апробоване резольне зв'язуюче марки ЛБС-20 за ДЕСТ 901-78.

Для рідкофазного просочення ВВКМ використовувався технічний кремній марок КР00, КР0 відповідно до ДЕСТ 2169 – 69 і ТУ 48 – 5 – 220 – 81. Хімічний склад містить 98,8 - 99,00% кремнію, до 0,4 - 0,5 % заліза, алюмінію і кальцію.

Вдосконалення структури карбонізованих ВВКМ з метою надання їм антифрикційних властивостей реалізовано рідкофазним просоченням водною суспензією на основі мікропорошку фторопласту Ф4. Частки порошку мають характеристичний розмір не більше 0,01 мкм. Вміст мікропорошку в суспензії складає 20...25 %, умовна в'язкість суспензії при температурі 293К знаходиться в межах 65...85 секунд по ВЗ-246 (ДЕСТ 9070 – 75).

Для дослідження пористої структури вуглецевої матриці карбонізованих ВВКМ використовувався метод ртутної порометрії. Метод ртутної порометрії відрізняється великою універсальністю і дозволяє отримувати відомості про пористу структуру в широкому інтервалі розмірів пор (0,0015 – 800 мкм) [76]. Для визначення розподілу пор по розмірах і еквівалентних радіусів пор використовували ртутний поромер високого тиску ПА – 3М – 1.

Об'єм ртуті, втиснутої в пори зразка, визначався по формулі:

$$V = \frac{K(R_n - R_o)}{m}, \quad (2.1)$$

де K – константа дилатометра, $K = 0,023 \text{ см}^3/\text{Ом}$;

R_n – опір ланцюга наданому тиску, Ом;

R_o – початковий опір ланцюга, $R_o = 1,83 \text{ Ом}$;

m – маса проби, $m = 3,29 \pm 0,005 \text{ г}$.

Радіус еквівалентних пор розраховувався по рівнянню:

$$r_{\text{екв}} \left(\overset{o}{A} \right) = - \frac{2\sigma \cdot \cos \theta}{980,7 \cdot P}, \quad (2.2)$$

- де σ – поверхнєве натягнення ртуті при 293К, кг/м;
 θ – кут змочування ртуттю заданого матеріалу, град.;
 P – прикладений тиск, Па;
 $r_{\text{екв}}$ – радіус еквівалентних пор в ангстремах.

2.3 Методика прогнозування і експериментальне визначення механічних характеристик

Якнайповніший опис особливостей структурного складу і механічної поведінки композиційних матеріалів можливо на основі статистичного підходу. У рамках такого підходу модель композиту можна представити у вигляді статистичної суміші [88, 89, 91]:

$$\theta_{ijmn}(\vec{r}) = \theta_{ij\alpha\beta}^B \cdot [I_{\alpha\beta mn} - \omega_{\alpha\beta mn}^B] \cdot \lambda^B(\vec{r}) + \theta_{ij\alpha\beta}^M \cdot [I_{\alpha\beta mn} - \omega_{\alpha\beta mn}^M] \cdot \lambda^M(\vec{r}), \quad (2.3)$$

- де θ_{ijmn} - випадковий модуль пружності композиційного матеріалу;
 θ_{ijmn}^B - випадковий модуль пружності волокон композиційного матеріалу;
 θ_{ijmn}^M - випадковий модуль пружності матриці композиційного матеріалу;
 $I_{\alpha\beta mn}$ - одиничний тензор четвертого рангу;
 $\omega_{\alpha\beta mn}^B, \omega_{\alpha\beta mn}^M$ - випадкові тензорні функції, які описують появу дефектів в структурі компонентів композиційного матеріалу;
 $\lambda^B(\vec{r}), \lambda^M(\vec{r})$ - індикаторні функції волокон і матриці композиційного матеріалу відповідно.

У співвідношенні (2.3) і надалі по індексах, що повторюються, роблять підсумовування від 1 до 3.

Фізичні рівняння у формі узагальненого закону Гука

$$\xi_{ij} = \theta_{ij\alpha\beta} \cdot \varepsilon_{\alpha\beta}, \quad (2.4)$$

де ξ_{ij} - тензор випадкової напруги (тензор мікроскопічної напруги);
 ε_{mn} - тензор випадкових деформацій (тензор мікроскопічних деформацій).

Усереднюючи рівняння (2.4) по сумі реалізацій, отримують співвідношення

$$\sigma_{ij} = \left(\langle \theta_{ij\alpha\beta} \rangle + \left\langle \overset{0}{\theta}_{ij\gamma\delta} \cdot \Phi_{\gamma\delta\alpha\beta} \right\rangle \right) \cdot e_{\alpha\beta}, \quad (2.5)$$

де $\langle \dots \rangle$ - оператор статистичного усереднювання;

Φ_{ijmn} - випадковий функціонал, який залежить тільки від властивостей середовища;

$$\sigma_{ij} = \langle \xi_{ij} \rangle; \quad e_{ij} = \langle \varepsilon_{ij} \rangle; \quad \overset{0}{\theta}_{ijmn} = \theta_{ijmn} - \langle \theta_{ijmn} \rangle.$$

Вираження, що стоїть в дужках правої частини формули (2.5), є макроскопічним модулем пружності композиційного матеріалу [45]:

$$C_{ijmn} = \langle \theta_{ijmn} \rangle + \left\langle \overset{0}{\theta}_{ij\alpha\beta} \cdot \Phi_{\alpha\beta mn} \right\rangle. \quad (2.6)$$

Для обчислення макроскопічного модуля композиційного матеріалу необхідно побудувати ітераційний процес обчислення функціонала Φ_{ijmn} з використанням формули

$$\Phi_{ijmn} = \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{\partial \rho_{imn}}{\partial \chi_j} - \frac{\partial \rho_{imn}}{\partial \chi_i} \right], \quad (2.7)$$

де G_{ij} - функція Гріна для макроізотропного суцільного середовища;

V - об'єм, який займає композиційний матеріал;

$$\rho_{imn} = \sum_{s=1}^{\infty} \rho_{imn}^{(s)};$$

$$\rho_{imn} = \int_V \frac{\partial G_{i\alpha}}{\partial x_j} \cdot \frac{\partial}{\partial x'_\gamma} \cdot \left(\theta_{\alpha\beta\gamma\delta} - \frac{\partial \rho_{jmn}^{(s-1)}}{\partial x_\delta} \right) dV'.$$

Отже, підставляючи у вираз (2.6) співвідношення (2.3) і (2.7), отримують кінцеві формули для обчислення модулів пружності композиційного матеріалу.

Для двокомпонентних трансверсально - ізотропних композиційних матеріалів ($N = 2$) модулі пружності обчислюють по нижчеприведених формулах [45]:

$$C_{1111} = \ell + 2G + P \cdot (1-P) \cdot \left[\frac{g \cdot (\ell^* + G^*)}{1 - g \cdot (\ell^* + G^*) \cdot (1-2P)} + \frac{S \cdot \ell^{*2}}{1 - S \cdot G^* \cdot (1-2P)} \right]; \quad (2.8)$$

$$C_{1122} = \ell + P \cdot (1-P) \cdot \left[\frac{g \cdot (\ell^* + G^*)^2}{1 - g \cdot (\ell^* + G^*) \cdot (1-2P)} + \frac{S \cdot G^{*2}}{1 - S \cdot G^* \cdot (1-2P)} \right]; \quad (2.9)$$

$$C_{1133} = \ell + \left[\frac{P \cdot (1-P) \cdot g \cdot \ell^* \cdot (\ell^* + G^*)}{1 - g \cdot (\ell^* + G^*) \cdot (1-2P)} \right]; \quad (2.10)$$

$$C_{2323} = G + \left[\frac{P \cdot (1-P) \cdot f \cdot G^{*2}}{1 - f \cdot G^* \cdot (1-2P)} \right]; \quad (2.11)$$

$$C_{3333} = \ell + 2G + \left[\frac{P \cdot (1-P) \cdot g \cdot \ell^{*2}}{1 - g \cdot (\ell^* + G^*) \cdot (1-2P)} \right], \quad (2.12)$$

$$\text{де } f = -\frac{1}{2G}; \quad g = -\frac{1}{\ell + 2G}; \quad S = -\frac{\ell + 3G}{2G \cdot (\ell + 2G)};$$

$$\ell^* = \ell^I - \ell^{II}; \quad G^* = G^I - G^{II};$$

$$\ell = \ell^I \cdot P + \ell^{II} \cdot (1-P);$$

$$G = G^I \cdot P + G^{II} \cdot (1-P); \quad \ell^I = K^I - \frac{2}{3}G^I; \quad \ell^{II} = K^{II} - \frac{2}{3}G^{II};$$

P - об'ємний вміст другого компонента (армуючого компонента)

G^I , G^{II} - модулі зрушення першого і другого компонентів композиційного матеріалу відповідно;

K^I , K^{II} - об'ємні модулі пружності першого і другого компонентів композиційного матеріалу відповідно.

Технічні пружні постійні визначаються як [45]:

$$E_1 = E_2 = \frac{[C_{3333} \cdot (C_{1111} + C_{1122}) - 2C_{1133}^2] \cdot (C_{1111} - C_{1122})}{C_{3333} \cdot C_{1111} - C_{1133}^2}; \quad (2.13)$$

$$E_3 = \frac{C_{3333} \cdot (C_{1111} + C_{1122}) - 2C_{1133}^2}{C_{3333} + C_{1122}}; \quad (2.14)$$

$$G_{12} = \frac{1}{2}(C_{1111} - C_{1122}); \quad (2.15)$$

$$G_{13} = C_{2323}. \quad (2.16)$$

Для ізотропних композиційних матеріалів з хаотичним розташуванням армуючого компонента за об'ємом матеріалу пружні характеристики обчислюються:

$$G^M = G - \frac{2G^{*2} \cdot (K + 2G) \cdot P \cdot (1-P)}{5G \cdot (K + 4/3G) + 2G^* \cdot (K + 2G) \cdot (1-2P)}; \quad (2.17)$$

$$K^M = \frac{K^I \cdot K^{II} + 4/3G \cdot K}{K^I \cdot (1-P) + K^{II} \cdot P - 4/3G} ; \quad (2.18)$$

$$E^M = \frac{9K^M \cdot G^M}{3K^M + G^M} . \quad (2.19)$$

Розрахунок модулів пружності шаруватого композиційного матеріалу заснований на формулах перетворення тензорів при повороті осей і за правилом механічних сумішей [87,184]:

$$C_{ijmn}^{c(\kappa)} = C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(\kappa)} \cdot \ell_{\alpha i} \cdot \ell_{\beta j} \cdot \ell_{\gamma m} \cdot \ell_{\delta n} ; \quad (2.20)$$

$$C_{ijmn}^n = \sum_{\kappa=1}^N C_{ijmn}^{c(\kappa)} \cdot \bar{h}^{(\kappa)} , \quad (2.21)$$

де $C_{ijmn}^{c(\kappa)}$ - модуль пружності армованих компонентів в системі координат, пов'язаний з шаруватим композиційним матеріалом;

C_{ijmn}^n - модуль пружності армованих компонентів в системі координат, пов'язаний з кожним K - шаром;

ℓ_{ij} - направляючі косинуси повороту осей координат шарів,

$$\ell_{ij} = \cos(x_i x_j) ;$$

C_{ijmn}^n - модулі пружності шаруватого композиційного матеріалу;

$\bar{h}^{(\kappa)}$ - відносна товщина K - шару;

$$\bar{h}^{(\kappa)} = \frac{h^\kappa}{\sum_{i=1}^N h_i} ;$$

N - кількість шарів в композиційному матеріалі.

Для визначення характеристик міцності композиційного матеріалу виконується ітераційний процес чисельного експерименту, який передбачає реалізацію наступної схеми:

- задання величини параметра e_{ij} ;

- розрахунок значення параметра σ_{ij} з використанням формули (2.5);
- уточнення величини модулів пружності по формулі (2.3);
- уточнення значення параметра σ_{ij} по формулі (2.5), і отримання точки з координатами $(\sigma_{ij}^n, e_{ij}^n)$;
- збільшення значення параметра e_{ij}^n на величину приросту Δe_{ij} ;
- обчислення параметра σ_{ij}^n до тих пір, доки не виконуватиметься умова [90, 91]

$$\sigma_{ij}^n - \sigma_{ij}^{n-1} < 0. \quad (2.22)$$

Величини параметрів σ_{ij}^n і e_{ij}^n , які обумовлюють порушення умови (2.22), відповідають межі міцності і граничній деформації композиційного матеріалу.

Експериментальне визначення характеристик міцності ВВКМ проводиться по ДЕСТ 25.601-80 і ДЕСТ 25.604-82

Основними видами механічних характеристик є межа міцності при розтягуванні, стискуванні і вигині.

Випробування матеріалу на розтягування проводилося в площині укладання армуючих наповнювачів. Форма зразка - плоска. Розміри зразків для пластин і оболонок приведено на рис. 2.1.

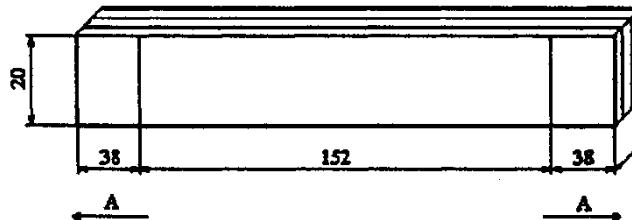


Рис. 2.1 Зразок при розтягуванні (А - напрям навантаження).

Для запобігання прослизанню в захопленнях на зразки наклеювалися накладки з деревної шпони. Товщина накладок в 2,2 разу більше товщини зразків. Межа міцності при розтягуванні розраховувалася по формулі:

$$\sigma_{раст} = \frac{P_{разр}}{F}, \quad (2.23)$$

де $\sigma_{раст}$ - межа міцності при розтягуванні, МПа;

$P_{разр}$ - руйнівне навантаження при розтягуванні, МН;

F - площа поперечного перерізу зразка, перпендикулярного напрямку додатка навантаження, м².

Випробування матеріалу на стискування проводилося у напрямі укладання шарів армування. Для випробування межі міцності при стискуванні застосовувалися два види зразків (рис. 2.2).

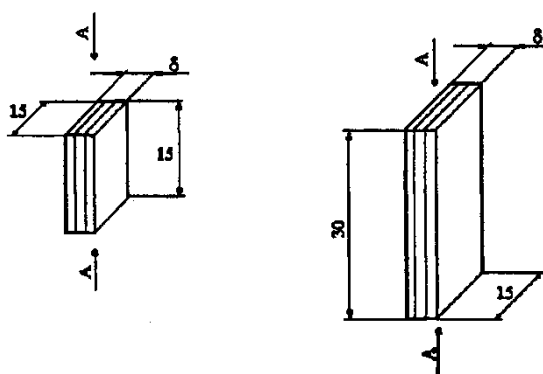


Рис. 2.2 Зразок при стискуванні (А - напрям навантаження, δ - товщина зразків)

Середнє значення двох розрахункових значень при випробуванні двох видів зразків є остаточним.

Непаралельність торцевих поверхонь додатка навантаження - не більше 0,1 мм. Тангенс кута між віссю зразка і напрямом додатка навантаження не перевищував 0,001. Розрахунок межі міцності при стискуванні робився по формулі:

$$\sigma_{сж} = \frac{P_{сж}}{F}, \quad (2.24)$$

де $\sigma_{сж}$ - межа міцності при стискуванні, МПа;

$P_{сж}$ - руйнівне навантаження при стискуванні, МН;

F - площа поперечного перерізу зразка, перпендикулярного напрямку додатка навантаження, м².

Випробування матеріалу проводилося методом триточкового вигину перпендикулярно напрямку укладання шарів армування. Для випробування межі міцності на вигин використовувалися зразки, які показано на рис. 2.3.

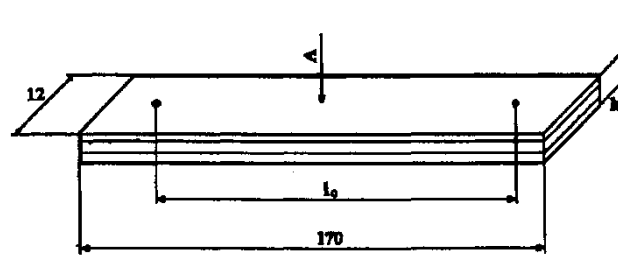


Рис. 2.3 Зразок при вигині (А - напрям навантаження, δ – товщина зразка, h - висота зразка).

Непаралельність поверхонь зразка, перпендикулярних до напрямку випробувань - не більше 0,2 мм. Розрахунок межі міцності при вигині з урахуванням моменту, що вигинає, робився по формулі:

$$\sigma_{изг} = \frac{3P_{изг} \cdot l_0}{2bh^2}, \quad (2.25)$$

де $\sigma_{изг}$ - межа міцності при вигині, МПа;

$P_{изг}$ - руйнівне навантаження при вигині, МН;

l_o - відстань між опорами, м;

b - ширина зразка, м;

h - висота зразка, м.

2.4 Методика прогнозування теплофізичних характеристик

Коефіцієнти теплопровідності армованого композиційного матеріалу з урахуванням реальної структури можна записати у виді:

$$k_{ij}^k(\vec{r}) = k_{ij}^B \cdot \lambda^B(\vec{r}) + k_{ij}^M \cdot \lambda^M(\vec{r}), \quad (2.26)$$

де k_{ij}^k - тензор випадкового коефіцієнта теплопровідності композиційного матеріалу;

k_{ij}^B - тензор випадкового коефіцієнта теплопровідності волокон;

k_{ij}^M - тензор випадкового коефіцієнта теплопровідності матриці.

У формулі (2.26) значення параметра k_{ij}^M визначається співвідношенням

$$k_{ij}^M = k_{ij}^c \cdot (1 - \Pi) + k^g \cdot \Pi \cdot \delta_{ij}, \quad (2.27)$$

де k_{ij}^c - тензор коефіцієнтів теплопровідності матеріалу матриці;

Π - пористість матриці;

k^g - коефіцієнт теплопровідності газу, що заповнює пори в матриці;

δ_{ij} - одиничний тензор другого рангу.

У разі відсутності внутрішніх джерел теплоти в макрооднорідних тілах із співвідношень, що описують процес перенесення теплоти, застосовують залежність:

$$k_{ij}^k = \langle k_{ij} \rangle + \left\langle k_{ij}^0 \chi_{i,j} \right\rangle, \quad (2.28)$$

де $\langle k_{ij} \rangle$ - середнє значення компонентів тензора випадкових коефіцієнтів теплопровідності композиту, $k_{ij}^0 = k_{ij} - \langle k_{ij} \rangle$.

$$\chi_{i,j} = \int_V \frac{\partial G(\vec{r}, \vec{r}')}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial k_{\alpha i}}{\partial x'_\alpha} dV'; \quad (2.29)$$

де $G(\vec{r}, \vec{r}')$ - функція Гріна рівняння теплопровідності.

З формули (2.28) для розрахунку коефіцієнтів теплопровідності одновісних армованих композиційних матеріалів слідує співвідношення [81, 85]:

$$k_{ij}^k = k \cdot \delta_{ij} - \frac{P \cdot [(1-P) \cdot k_0^2 + D_\kappa^B]}{2k} \cdot \delta_{i3} \cdot \delta_{j3}, \quad (2.30)$$

де $k = k^B \cdot P + k^C \cdot (1-P) \cdot (1-P) + k^s \cdot (1-P) \cdot P$;

P - об'ємна доля волокон в композиційному матеріалі;

$$k_0 = k^B - k^C \cdot (1-P) - k^s \cdot P;$$

k^B - середнє значення коефіцієнта теплопровідності волокон;

D_κ^B - дисперсія коефіцієнтів теплопровідності волокон.

Величину коефіцієнта теплопровідності для шаруватих композиційних матеріалів розраховують з використанням виразу

$$k_{ij}^{kc} = \sum_{n=1}^N k_{\alpha\beta}^{k(n)} \cdot \ell_{i\alpha}^{(n)} \cdot \ell_{j\beta}^{(n)} \cdot \bar{h}^{(n)}, \quad (2.31)$$

де $k_{ij}^{k(n)}$ - компоненти тензора коефіцієнтів теплопровідності в головних осях n -го шару композиційного матеріалу;

$\ell_{ij}^{(n)}$ - направляючі косинуси осей координат n -го шару композиційного матеріалу;

$\bar{h}^{(n)}$ - відносна товщина n -го шару композиційного матеріалу.

Формула (2.26) для коефіцієнтів теплопровідності багатокомпонентного композиту k_{ij} можна записати співвідношенням:

$$k_{ij} = \sum_{k=1}^N k_{ij}^k \cdot \lambda_k, \quad (2.32)$$

де k_{ij}^k - коефіцієнт теплопровідності k -го компонента композиту;

λ_k - випадкова індикаторна функція компонента k ;

N - число компонентів в композиті.

Узагальнюючи результати роботи [45] стосовно багатокомпонентного хаотично армованого композита, отримують розрахункову формулу для прогнозування коефіцієнта теплопровідності [85]:

$$k_{ij}^m = \left(\langle k_{ij} \rangle - \frac{\sum_{k=1}^N \langle k_{ij}^k \rangle^2 \cdot (I_k^2 \cdot P_k^2 + D_k^2)}{3 \langle k_{ij} \rangle} \right) \cdot \delta_{ij}, \quad (2.33)$$

де I_k – коефіцієнт варіації коефіцієнта теплопровідності i -го компонента композиту;

P_k – об'ємний вміст компонента композиту з номером k ;

$\langle \dots \rangle$ – оператор статистичного усереднювання;

D_k^2 – момент другого порядку для λ_k , $D_k^2 = P_k \cdot (1 - P_k)$;

$\langle b_{ij} \rangle$ – середнє значення, отримане усереднюванням (2.32).

Випадкові модулі пружності θ_{ijmn} і коефіцієнти лінійного теплового розширення (КЛТР) a_{ij} , задані на елементах другого порядку малості для композитів у вигляді середовища класу B_2 , можна записати як

$$\theta_{ijmn} = \sum_{k=1}^N \theta_{ijmn}^k \cdot \lambda_k ; \quad (2.34)$$

$$a_{ij} = \sum_{k=1}^N a_{ij}^k \cdot \lambda_k , \quad (2.35)$$

де θ_{ijmn}^k , a_{ij}^k – модулі пружності і КЛТР компонента середовища з номером k відповідно.

Фізичне рівняння для статистичного завдання термопружності у рамках середовища класу B_2 з урахуванням формул (2.34) і (2.35) має вигляд:

$$\xi_{ij} = \sum_{k=1}^N \theta_{ij\alpha\beta}^k \cdot \lambda^k \cdot \left(\varepsilon_{\alpha\beta} - \sum_{p=1}^N a_{\alpha\beta}^p \cdot \lambda_p \cdot T \right) , \quad (2.36)$$

де ε_{mn} – випадкові мікроструктурні деформації.

Після усереднювання рівняння (2.36) з урахуванням статистичної незалежності θ_{ijmn}^k і a_{ij}^k можна записати:

$$\langle \xi_{ij} \rangle = \sum_{k=1}^N \langle \theta_{ij\alpha\beta}^k \rangle \cdot \left(\langle \lambda_k \rangle \langle \varepsilon_{\alpha\beta} \rangle + \langle \lambda_k^0 \cdot \varepsilon_{\alpha\beta}^0 \rangle \right) - \sum_{k=1}^N \left(\sum_{p=1}^N \langle \theta_{ij\alpha\beta}^k \rangle \langle a_{\alpha\beta}^p \rangle \langle \lambda_k \rangle \langle \lambda_p \rangle + \langle \theta_{ij\alpha\beta}^k \rangle \langle a_{\alpha\beta}^k \rangle \left\langle \left(\lambda_k^0 \right)^2 \right\rangle \right), \quad (2.37)$$

де $\lambda_k^0, \varepsilon_{\alpha\beta}^0$ - варіації випадкових функцій.

Враховуючи рівність макроскопічної напруги $\sigma_{ij} = \langle \xi_{ij} \rangle$, а також рівність першого доданку в рівнянні (2.37) величини $C_{ij\alpha\beta} a_{\alpha\beta}$, отримують:

$$C_{ij\alpha\beta} \cdot a_{\alpha\beta} = \Pi_{ij}, \quad (2.38)$$

$$\text{де } \Pi_{ij} = \sum_{k=1}^N \left(\sum_{p=1}^N \langle \theta_{ij\alpha\beta}^k \rangle \langle a_{\alpha\beta}^p \rangle \langle \lambda_k \rangle \langle \lambda_p \rangle + \langle \theta_{ij\alpha\beta}^k \rangle \langle a_{\alpha\beta}^k \rangle \left\langle \left(\lambda_k^0 \right)^2 \right\rangle \right);$$

$C_{ij\alpha\beta}, a_{\alpha\beta}$ - макроскопічні значення модулів пружності і КЛТР відповідно.

Для хаотично армованих композитів, що мають ізотропні фізико-механічні характеристики, макроскопічні КТЛР визначають з системи рівнянь (2.38) з використанням співвідношень:

$$a_{ij} = a \cdot \delta_{ij} = S_{ij\alpha\beta} \Pi_{\alpha\beta}, \quad (2.39)$$

де S_{ijmn} - зворотна матриця для $C_{ij\alpha\beta}$.

Компоненти матриці S_{ijmn} для ізотропних багатокомпонентних композитів матимуть значення [85]:

$$\begin{aligned}
S_{iii} &= \frac{[(C_{1111})^2 - (C_{1122})^2]}{D}; \\
S_{ijj} &= \frac{[(C_{1122})^2 - C_{1111} \cdot C_{1122}]}{D}; \\
D &= (C_{1111})^3 + 2(C_{1122})^3 - 3C_{1111} \cdot (C_{1122})^2.
\end{aligned} \tag{2.40}$$

Макроскопічні коефіцієнти лінійного термічного розширення одновісних армованих композиційних матеріалів визначаються як [45]:

$$a_{11} = a_{22} = (H_{11} \cdot C_{3333} - H_{33} \cdot C_{1133}) \cdot H^{-1}; \tag{2.41}$$

$$a_{33} = [H_{33} \cdot (C_{1111} + C_{1122}) - 2H_{11} \cdot C_{1133}] \cdot H^{-1}, \tag{2.42}$$

де a_{ij} - компоненти тензора коефіцієнтів лінійного термічного розширення композиційного матеріалу;

$$H_{11} = 3[K \cdot a + K^* \cdot a^* \cdot P \cdot (1 - P) + n^* P(1 - P)(\ell^* - G^*) \cdot R^{-1}];$$

$$H_{33} = 3[K \cdot a + K^* \cdot a^* \cdot P \cdot (1 - P) + n^* P(1 - P) \cdot \ell^* \cdot R^{-1}];$$

$$H = C_{3333} \cdot (C_{1111} + C_{1122}) - 2C_{1133}^2;$$

$$K = \langle \theta_{1111}^k \rangle + \frac{2}{3} \langle \theta_{1122}^k \rangle;$$

$$a = a^B \cdot P + a^M \cdot (1 - P);$$

a^B - коефіцієнт лінійного термічного розширення волокон;

a^M - коефіцієнт лінійного термічного розширення матриці;

$$a^* = a^B - a^M;$$

$$n^* = K^B a^B - K^M a^M;$$

$$K^B = C_{1111}^B - \frac{2}{3}C_{1122}^B;$$

$$K^M = C_{1111}^M - \frac{2}{3}C_{1122}^M;$$

$$\ell^* = C_{1122}^B - C_{1122}^H;$$

$$G^* = C_{2323}^B - C_{2323}^H;$$

$$R = C_{1122} + 2C_{2323} + (\ell^* + G^*)(1 - 2P).$$

У формулах (2.40) і (2.42) величини модулів пружності композиційного матеріалу C_{ijmn} обчислюють по співвідношеннях (2.6).

Компоненти тензора коефіцієнтів лінійного термічного розширення шаруватого композиційного матеріалу визначають по формулах, подібних до виразу (2.30):

$$a_{ij}^c = \sum_{n=1}^N a_{\alpha\beta}^{(n)} \cdot \ell_{i\alpha}^{(n)} \cdot \ell_{j\beta}^{(n)} \cdot \bar{h}^{(n)}. \quad (2.43)$$

де $a_{ij}^{(n)}$ - коефіцієнти лінійного термічного розширення n -го шару, які визначають по формулах (2.50) і (2.51).

2.5 Метод прогнозування коефіцієнтів тертя і їх експериментальне визначення

Сучасні фрикційні і антифрикційні матеріали є композиційними і складаються з двох або більше компонентів. Прогнозування коефіцієнтів тертя таких матеріалів є актуальним завданням, на основі рішення якої реалізується вибір структури і компонентів композиту із заданими триботехнічними характеристиками.

Коефіцієнт тертя k представляє відношення сили тертя до величини нормального тиску [57]:

$$k = \langle F_{mp} \rangle / P, \quad (2.44)$$

де F_{mp} – сила тертя;

P – сила тиску.

Для багатокomпонентних середовищ силу тертя можна визначити у вигляді статистичної суми [57]:

$$F_{\text{тр}} = \sum_{i=1}^N \lambda_i F_i \quad (2.45)$$

де F_i – сила тертя i -того компонента;

N – число компонентів;

$$\lambda_i = \begin{cases} 1 & \vec{r} \in \alpha_i \\ 0 & \vec{r} \in \alpha_i \end{cases} \text{ - індикаторна функція}$$

Випадкова індикаторна функція характеризується моментами розподілу:

$$\langle \lambda_i \rangle = g_i; \quad (2.46)$$

$$\langle \overset{\circ}{\lambda}_i \overset{\circ}{\lambda}_i \rangle = g_i(1 - g_i),$$

де g_i – об'ємний вміст i -го компонента в композиті;

$\langle \dots \rangle$ - оператор статистичного усереднювання.

Сила тертя по контактному майданчику для компонента композиту з номером k визначається (рис. 2.5):

$$F_i = k_i \cdot \xi_{11}^i, \quad (2.47)$$

де k_i – коефіцієнт тертя i -того компонента;

ξ_{11}^i – контактна напруга i -того компонента.

З урахуванням виразів (2.45) і (2.47) можна записати:

$$F_{\text{тр}} = \sum_{i=1}^N \lambda_i k_i \xi_{11}^i. \quad (2.48)$$

Усреднюючи рівняння (2.48) і враховуючи статистичну незалежність співмножників в правій частині рівняння (2.48), отримаємо:

$$\langle F_{\text{тр}} \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \lambda_i \rangle \langle k_i \rangle \langle \xi_{11}^i \rangle \quad (2.49)$$

Середня напруга в компонентах композиту обчислюється за методикою Ставрова В. П. у виді [45]:

$$\langle \xi_{11}^i \rangle = \sigma_{11} + \frac{\langle \lambda_i^0 \xi_{11}^0 \rangle}{\langle \lambda_i \rangle}, \quad (2.50)$$

де σ_{11} – макроскопічна напруга на контактному майданчику;

$\lambda^0 = \lambda - \langle \lambda \rangle$ - пульсація випадкових функцій.

У рівнянні (2.50) макроскопічна напруга відповідає контактному тиску:

$$\sigma_{11} = P. \quad (2.51)$$

Підставляючи (2.50) в (2.49), середнє значення сили тертя визначається:

$$\langle F_{\text{тр}} \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \lambda_i \rangle \langle k_i \rangle \left[\sigma_{11} + \frac{\langle \lambda_i \xi_{ij}^0 \rangle}{\langle \lambda_i \rangle} \right]. \quad (2.52)$$

Перетворюючи формулу (2.44) з урахуванням (2.51) і (2.52) коефіцієнт тертя багатокомпонентного композиційного матеріалу визначається [9]:

$$k_{\text{mp}} = \sum_{i=1}^N \langle \lambda_i \rangle \langle k_i \rangle + \sum_{i=1}^N \frac{\langle k_i \rangle \langle \lambda_i^0 \xi_{11}^0 \rangle}{\sigma_{11}}. \quad (2.53)$$

Перший доданок в рівнянні (2.53) представляє значення коефіцієнта тертя, яке розраховують за правилом механічної суміші. Другий доданок визначає поправку, обумовлену впливом структури, заданої λ_i і пружними властивостями компонентів композиту.

У формулі (2.53) кореляційні моменти $\langle \lambda_i \xi_{ij}^0 \rangle$ визначаються по відомих методиках, викладених в статистичній механіці неоднорідних середовищ [45, 49, 98].

Дослідні значення триботехнічних характеристик визначалися на машині тертя СМТ - 1 по системі диск - колодка.

Коефіцієнти тертя визначалися по формулах:

$$k_{\text{mp}} = \frac{M_{\text{mp}}}{P \cdot R}, \quad (2.54)$$

де k_{mp} – коефіцієнт тертя, б/р;

M_{mp} – момент тертя, Н · м;

$$M_{mp} = F_{mp} \cdot R,$$

F_{mp} – сила тертя, Н;

n – швидкість обертання, об/хв;

P – сила тиску, Н;

R – радіус тертя, м.

Масовий і лінійний знос в зоні тертя визначався по наступних формулах:

$$I_M = \frac{m_0 - m_k}{2\pi \cdot n \cdot \tau \cdot R}; \quad (2.55)$$

$$I_L = I_M / (\rho \cdot S), \quad (2.56)$$

де I_M – масовий знос, г/м;

I_L – лінійний знос;

m_0 – початкова маса, г;

m_k – кінцева маса, г;

τ – тривалість досліду, хв;

ρ – щільність зразка, г/см³;

S – площа поверхні зносу, см².

2.6 Методика рентгеноструктурного аналізу пірографіту і ВВКМ

Рентгеноструктурні параметри d_{002} , L_a , L_c , а також інтенсивність віддзеркалення визначалися із застосуванням дифрактометра рентгенівського загального призначення ДРОН – 2у.

Мікроструктура ВВКМ досліджувалася із застосуванням растрового електронного мікроскопа РЕМ – 200.

2.6.1 Методика визначення вмісту піровуглецю

Інтенсивність розсіяння електронів під кутом 2θ до первинного променя електронів визначиться [238, 239]:

$$I_{(hkl)} = A(\theta, \mu) h^2 \lambda^3 L(\theta) P(\theta) F^2(hkl) \exp(-2M) p \quad (2.57)$$

де $I_{(hkl)}$ – інтенсивність розсіяння електронів від щільності (hkl) ;

$A(\theta, \mu)$ – множник поглинання, залежний від кута розсіяння θ і лінійного коефіцієнта поглинання μ ;

n – число елементарних осередків в одиниці об'єму;

$L(\theta)$ – множник Лоренца;

$P(\theta)$ – множник Томсона (поляризаційний множник);

$F^2(hkl)$ – структурний множник;

$\exp(-2M)$ – температурний множник;

p – чинник повторюваності.

Формула (2.57) застосовна для визначення інтенсивності віддзеркалення дифракційних променів порошкоподібних матеріалів.

Для багатокомпонентних порошоків, що містять q_k об'ємних доль компонентів, відносна об'ємна доля k – фази складе:

$$f_k = \frac{q_k}{\sum_{i=1}^N q_i} \quad , \quad (2.58)$$

де N – число компонентів.

Інтенсивність дифракційної лінії від i -тої фази визначиться:

$$I_i = \frac{I_0 Q \cdot S}{2\mu} \cdot f_i, \quad (2.59)$$

де I_0 – інтенсивність первинного променя;
 μ – лінійний коефіцієнт послаблення порошкового зразка;
 S – переріз первинного променя;
 $Q = P(\theta)L(\theta)F^2(hkl)\exp(-2M)p$.

Лінійний коефіцієнт послаблення для порошкової суміші визначиться:

$$\mu = \sum_{k=1}^N \mu_k \cdot f_k, \quad (2.60)$$

де μ_k – коефіцієнт послаблення компонента з номером k .

Підставляючи (2.60) в (2.59) отримаємо:

$$I_i = \frac{I_0 Q \cdot S}{2} \cdot \frac{f_i}{\sum_{k=1}^N \mu_k f_k}. \quad (2.61)$$

Розглядаючи трикомпонентний склад ВВКМ отримаємо об'ємну долю $q_{ПУ}$ піровуглецю у виді:

$$q_{ПВ} = 1 - q_{УВ} - q_{КС}, \quad (2.62)$$

де $q_{УВ}$, $q_{КС}$ – об'ємна доля вуглецевих волокон і матриці, відповідно.

Інтенсивність дифракційної лінії піровуглецю з (2.61) з урахуванням (2.62) визначиться:

$$I_{(002)}^{ПУ} = \frac{I_0 Q \cdot S}{2} \cdot \frac{q_{ПУ}}{\mu_{ПУ}(1 - q_{УВ} - q_{КС}) + \mu_{УВ}q_{УВ} + \mu_{КС}q_{КС}}. \quad (2.63)$$

Вводячи в (2.63) значення Z , вийде:

$$I_{(002)}^{ПУ} = Z \cdot q_{ПУ}, \quad (2.64)$$

де
$$Z = \frac{I_0 Q \cdot S}{2(\mu_{ПУ}(1 - q_{УВ} - q_{КС}) + \mu_{УВ}q_{УВ} + \mu_{КС}q_{КС})}.$$

Отримана формула (2.64) показує, що інтенсивність віддзеркалення піролітичного вуглецю в суміші трьох компонентів лінійно залежить від вмісту піровуглецю [248].

У таблиці 2.4 представлено рентгеноструктурні параметри піровуглецю, вуглецевих волокон ВМН-4 і коксового залишку отвердженого зв'язуючого СФ – 010.

Міжплощинна відстань у піровуглецю вища, ніж у ВМН-4 на 0,0149 Å і на 0,0548 Å – чим у коксового залишку.

Рентгенограми визначалися на ДРОН - 2У при потужності 30 кВт, силі струму 10 А і шкалі 3000 в $\text{CuK}\alpha$ випромінюванні (рис. 2.4 – рис. 2.6). Довжина хвилі випромінювання складала $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$.

Зразки з порошків компонентів ВВКМ для досліджень формувалися у вигляді пігулок діаметром 15 мм і заввишки 6 мм. В якості зв'язки використовувався 5 % спиртовий розчин клею БФ-2.

Параметри просторових ґрат вуглецевих матеріалів
(компонентів ВВКМ)

№	Матеріал	Параметри решітки											
		Розміри між площинами, 10^{10} м					Інтенсивність віддзеркалення, мм					Розміри кристалітів, 10^{10} м	
		d_{002}	d_{100}	d_{004}	d_{110}	d_{112}	H_{002}	H_{100}	H_{004}	H_{110}	H_{112}	L_c	L_a
1	Піровуглець ПУ	3,4856	2,12	1,72	1,22	1,14	182	24	206	6	17	143	104
2	Вуглецеві волокна ВМН-4	3,4707	2,1	1,72	1,22	1,14	30	18	6	4	-	32	140
3	Карбонізована СФ-010	3,4308	2,1	1,72	1,22	1,14	15	6	-	-	-	28	-

У таблиці 2.5 наводяться рентгеноструктурні параметри сумішей з різним об'ємним вмістом порошків ВМН-4, СФ-010 і ПУ.

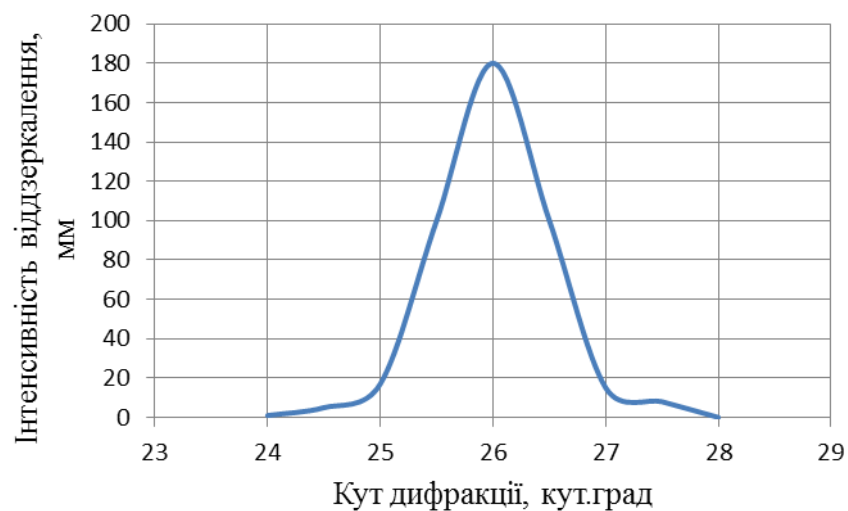


Рис. 2.4 Рентгенограма піровуглецю, порошок фракція < 0,05 мм

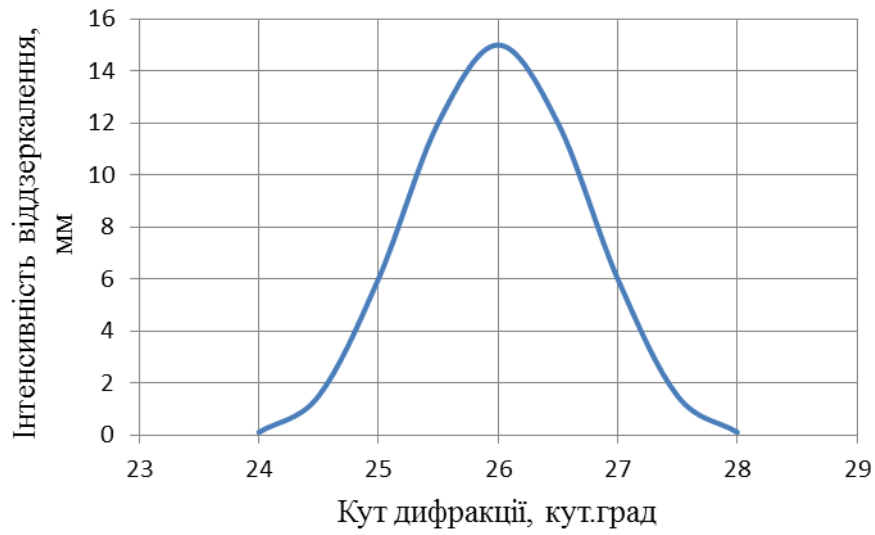


Рис. 2.5 Рентгенограма СФ-010, фракція < 0,05 мм

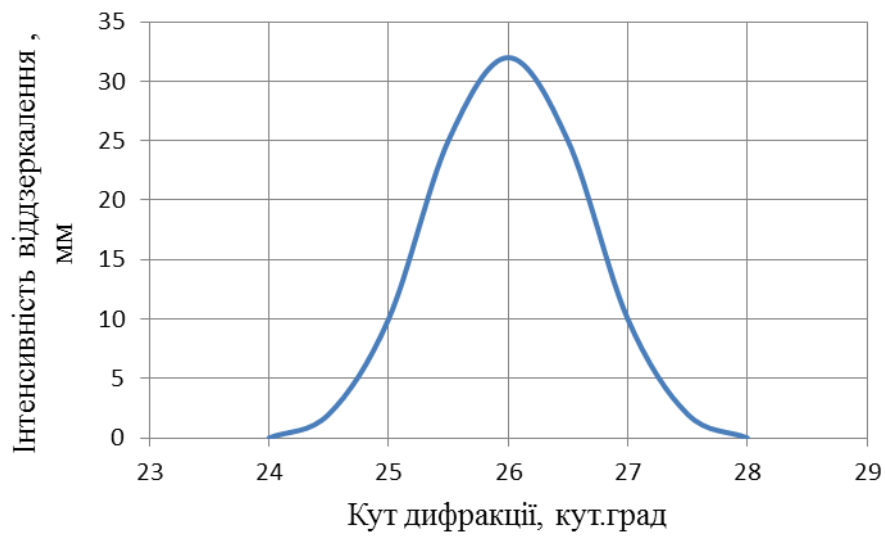


Рис. 2.6 Рентгенограма ВМН-4, фракція < 0,05 мм

Таблиця 2.5

Рентгеноструктурні параметри сумішей вуглецевих матеріалів
(компонентів ВВКМ)

№	Склад суміші, %			d_{002} , 10^{10} м	L, 10^{10} м	Інтенсивність віддзеркалення H, мм
	ВМН – 4	СФ – 010	ПУ			
1	100	-	-	3,4707	32	32
2	-	100	-	3,4308	28	15
3	-	-	100	3,4356	143	182
4	15	85	-	3,4270	31,7	17
5	30	70	-	3,4313	32,2	19
6	40	60	-	3,4319	31,9	21
7	60	40	-	3,4443	32,0	22
8	70	30	-	3,4531	32,3	25
9	95	5	-	3,4631	33,6	29
10	98	-	2	3,4356	157,6	32
11	95	-	5	3,4356	168,1	37
12	90	-	10	3,4313	137,9	45
13	80	-	20	3,4310	148,9	61
14	50	-	50	3,4356	161,1	107
15	10	-	90	3,4356	173,2	166
16	-	98	2	3,4313	161,1	18
17	-	90	10	3,4356	175,8	31
18	-	80	20	3,4310	148,9	48
19	-	50	50	3,4313	161,1	98
20	-	10	90	3,4313	137,9	165
21	50	40	10	3,4310	133,0	39
22	75	12,5	12,5	3,4310	143,0	46
23	60	20	20	3,4310	133,0	61
24	50	25	25	3,4310	138,0	64

За даними таблиці 2.5 побудована залежність максимальної умовної інтенсивності віддзеркалення в трикомпонентній суміші від об'ємного вмісту піровуглецю (рис.2.7).

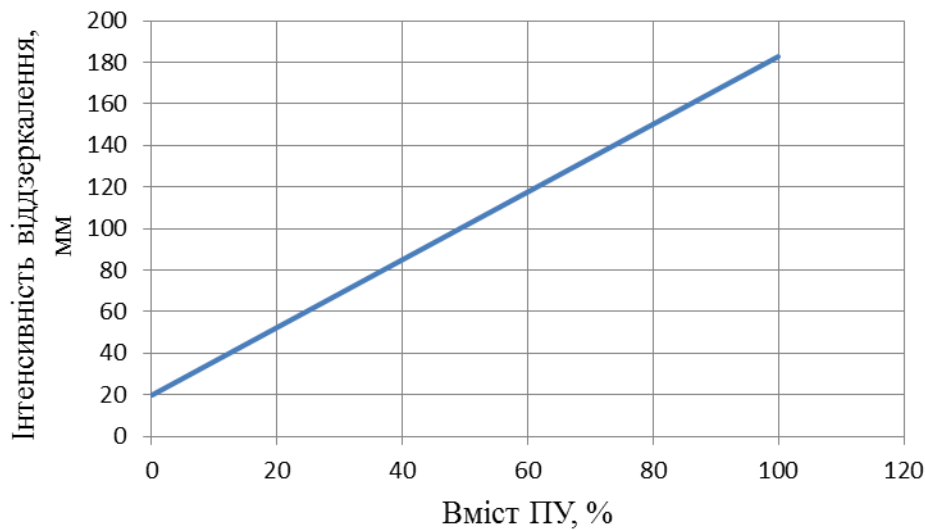


Рис. 2.7 Залежність максимальної інтенсивності віддзеркалення від вмісту піровуглецю в трикомпонентній суміші (ВМН-4, СФ-010, ПУ).

Побудований графік дозволяє визначати вміст піровуглецю за величиною максимальної умовної інтенсивності віддзеркалення, визначеної по рентгенограмі для трикомпонентної суміші піроуцілених ВВКМ.

2.6.2 Визначення залишкових мікроструктурних деформацій

Основою рентгеноструктурного методу визначення залишкових деформацій є зміна міжплощинної відстані d_{khl} атомних площин (khl), однаково орієнтованої по відношенню до передбачуваних напрямів залишкової напруги.

Рівняння Вульфа - Брегга має вигляд [239]:

$$2d_{khl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda, \quad (2.65)$$

де λ – довжина хвилі;
 n – цілі числа.

Диференціюючи (2.65) по θ , отримуємо:

$$\frac{d(d_{khl})}{d\theta} \sin \theta + d_{khl} \cdot \cos \theta = 0. \quad (2.66)$$

При множенні рівняння (2.66) на $d\theta$ і переході до кінцевих представлень диференціалів, виходить:

$$\varepsilon = \frac{\Delta d_{khl}}{d_{khl}} = -ctg \theta \cdot \Delta \theta. \quad (2.67)$$

Для пірографіту найбільш чутливим структурним показником є міжплощинна відстань d_{002} . В цьому випадку залишкові деформації будуть визначені по формулі:

$$\varepsilon_{ocm} = \frac{\Delta d_{002}}{d_{002}} = -ctg \theta \cdot \Delta \theta, \quad (2.68)$$

де $\Delta \theta$ – кут зміщення лінії (002) відносно лінії бездеформаційного пірографіту.

2.7 Методика оцінки стійкості вуглецевих композиційних матеріалів у високоенергетичних газових потоках

Вуглецеві композиційні матеріали знаходять широке застосування у вузлах і елементах сучасної техніки [275-277].

Основною характеристикою вуглецевих композиційних матеріалів, які застосовують у вузлах аерокосмічних конструкціях, є стійкість до

впливу високих температур [278, 279]. Найбільший інтерес впливу високих температур представляє їх циклічний вплив. Цикл таких досліджень представлений в роботі [280].

Високоенергетичні характеристики газу забезпечуються величинами температури і швидкості потоку. Швидкість потоку визначається об'ємною витратою кожного компонента газового потоку з урахуванням хімічних реакцій і температурної дії.

Температура потоку визначається тепловиділенням при хімічній взаємодії компонентів газу з урахуванням їх відсоткового вмісту.

Окислювально-відновний потенціал газового потоку визначається перевищенням стехіометричного співвідношення за вмістом компонентів з окислювальною або відновною характеристикою.

Основні методичні матеріали за визначенням стійкості до горіння викладені в [281].

Склад газового потоку складається з кисню, пропана і продуктів їх хімічної взаємодії [290]:



Стехіометричне співвідношення $\text{C}_3\text{H}_8 - \text{O}_2$ у об'ємних витратах складає:

$$\frac{Q_{\text{C}_3\text{H}_8}}{Q_{\text{O}_2}} = 0,2, \quad (2.70)$$

де $Q_{\text{C}_3\text{H}_8}$ і Q_{O_2} - об'ємні витрати пропана і кисню.

Вважаючи, що при температурі згорання пропана в середовищі кисню, пари води досить близькі до ідеального газу, можна отримати з урахуванням (2.69) і (2.70):

$$Q_{\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}} = \frac{7}{5} Q_{\text{O}_2} = 7Q_{\text{C}_3\text{H}_8}. \quad (2.71)$$

де $Q_{\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}}$ - об'єм продуктів реакції (2.69).

В результаті температурного розширення при горінні (2.69) відбувається збільшення об'єму продуктів реакції:

$$Q_{\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}}^T = Q_{\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{T_2}{T_1}, \quad (2.72)$$

де T_1 - температура подачі C_3H_8 і O_2 у пальник;

T_2 - температура полум'я.

Відновний потенціал газового потоку визначається надмірним вмістом C_3H_8 по відношенню до стехіометричного складу. В цьому випадку об'ємний вміст C_3H_8 у продуктах реакції (2.69) визначиться по формулі:

$$Q_{\text{C}_3\text{H}_8}^B = \left(Q_{\text{C}_3\text{H}_8} - \frac{1}{5} \cdot Q_{\text{O}_2} \right) \cdot \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.73)$$

Загальний об'ємний потік продуктів реакції визначиться по формулі:

$$Q_{\text{C}_3\text{H}_8}^S = \left(Q_{\text{C}_3\text{H}_8} + \frac{6}{5} \cdot Q_{\text{O}_2} \right) \cdot \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.74)$$

Лінійна швидкість продуктів реакції окислення пропана в середовищі кисню в умовах відновного полум'я визначиться по формулі:

$$V_{np}^B = \frac{Q_{C_3H_8}^S}{S}, \quad (2.75)$$

де S - площа поперечного перерізу потоку продуктів реакції.

Окислювальний потенціал газового потоку визначається надмірним вмістом O_2 по відношенню до стехіометричного значення.

В цьому випадку об'ємна витрата O_2 визначиться по формулі:

$$Q_{O_2}^{ок} = (Q_{O_2} - 5Q_{C_3H_8}) \cdot \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.76)$$

Загальний об'ємний потік продуктів реакції в умовах окислювального потенціалу визначиться по формулі:

$$Q_{np.O_2}^S = (Q_{O_2} + 2Q_{C_3H_8}) \cdot \frac{T_2}{T_1}. \quad (2.77)$$

Лінійна швидкість потоку в умовах окислювального полум'я визначиться по формулі:

$$V_{np}^O = \frac{Q_{np.O_2}^S}{S}. \quad (2.78)$$

Співвідношення (2.74) визначає потужність відновного потенціалу, а співвідношення (2.77) - потужність окислювального потенціалу.

Відносний відновний потенціал визначиться по формулі:

$$N^B = \frac{Q_{C_3H_8} - \frac{1}{5}Q_{O_2}}{Q_{C_3H_8} + \frac{6}{5}Q_{O_2}} \quad (2.79)$$

Відносний окислювальний потенціал визначиться по формулі:

$$N^o = \frac{Q_{O_2} - 5Q_{C_3H_8}}{2Q_{C_3H_8} + Q_{O_2}} \quad (2.80)$$

Із співвідношення (2.79) виходить витрата C_3H_8 для відновного потенціалу N^B при витраті кисню Q_{O_2} :

$$Q_{C_3H_8} = \frac{(6N^o + 1)Q_{O_2}}{5(1 - N^o)}. \quad (2.81)$$

Витрата кисню для N^o при витраті пропана $Q_{C_3H_8}$ визначиться:

$$Q_{O_2} = \frac{(2N^o + 5)Q_{C_3H_8}}{1 - N^o}. \quad (2.82)$$

На рис. 2.8 представлено витрата кисню і пропана для різних значень відновного потенціалу.

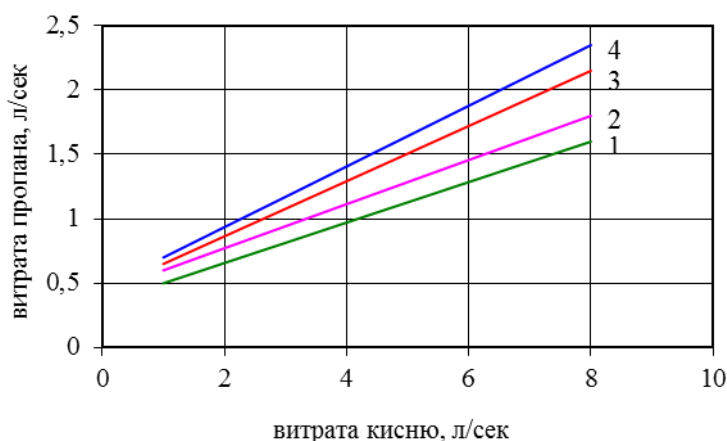


Рис. 2.8 Витрата кисню і пропана для різних значень відновного потенціалу ($1 - N^B = 0$; $2 - N^B = 0,05$; $3 - N^B = 0,10$; $4 - N^B = 0,15$).

На рис. 2.9 представлено витрата пропана і кисню для різних значень окислювального потенціалу

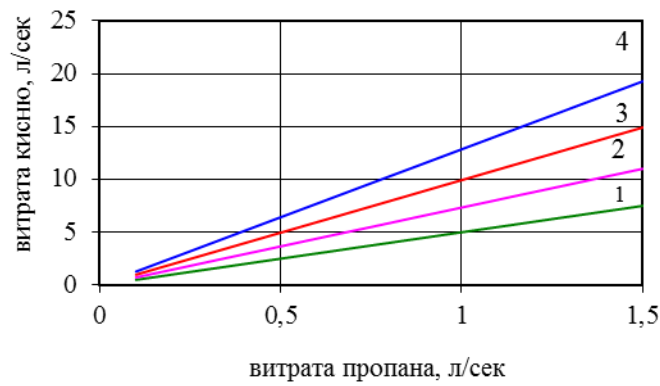


Рис. 2.9 Витрата пропана і кисню для різних значень окислювального потенціалу (1 – $N^{\circ} = 0$; 2 – $N^{\circ} = 0,05$; 3 – $N^{\circ} = 0,10$; 4 – $N^{\circ} = 0,15$).

Схема установки для експериментального визначення величини зносу у високотемпературних потоках газу представлена на рис. 2.10 [290].

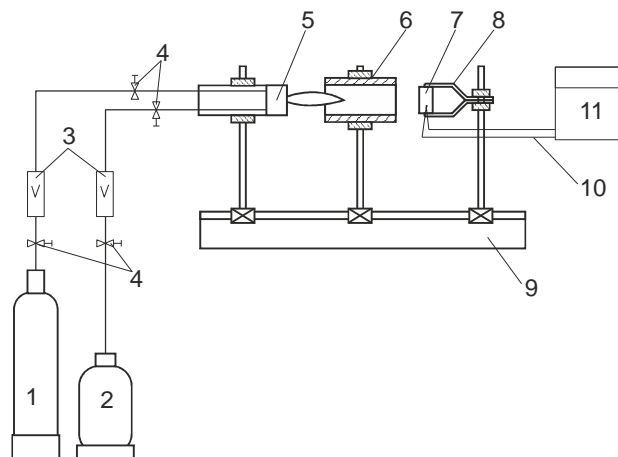


Рис. 2.10 Схема установки для визначення термокавітаційного зносу у високотемпературних потоках газу (1 - балон з киснем; 2 - балон з пропаном; 3 - ротаметри; 4 - вентиля; 5 - пальник; 6 - керамічний екран; 7 - зразок; 8 - фіксатор зразка; 9 - основа; 10 - термопара ВР5/20; 11 - КСП-10).

Розроблена установка по дослідженню стійкості вуглецевих композиційних матеріалів у високоенергетичних газових потоках працює таким чином. На редукторах балонів з киснем і пропаном встановлюється

робочий тиск. Відкривається вентиль 4 (рис. 2.10) перед ротаметром пропана, а вентилем 4 після ротаметра встановлюється витрата пропана на рівні 0,1 л/с і підпалюється факел на пальнику 5. Потім встановлюється вибрана витрата пропана і встановлюється витрата кисню, що відповідає вибраному відносному відновному потенціалу (рис. 2.8) чи відносному окислювальному потенціалу (рис. 2.9).

У фіксаторі 8 (рис. 2.10) встановлюється зразок досліджуваного матеріалу 7. Зразок поміщається на заданій відстані від зріза керамічного екрану. Із зворотного боку зразка фіксується термопара, підключена до приладу КСП, який записує температуру, - 10 (поз. 11, рис. 2.10).

Після закінчення режиму зразок виймається з фіксатора 8 (рис. 2.10) і охолоджується в ексикаторі в середовищі аргону.

2.8 Методика визначення кінетичних параметрів швидкості осадження піровуглецю з пропана

У ряді технологічних варіантах доцільніше використання зріджених вуглеводнів, таких як пропан. Для експериментального визначення параметрів констант швидкостей осадження піровуглецю в середовищі зріджуваних вуглеводнів необхідно розробити спеціальну методику, що враховує особливості процесу їх піролізу.

Передусім необхідно створити значну поверхню осадження піровуглецю, яку можна визначити з достатньою точністю. З цією метою в якості поверхні осадження піровуглецю використовували вуглецеві волокна діаметром 5,5 мкм. Волокна збирали в пучок заданої довжини і поміщали в трубчастий реактор, виготовлений з кварцевого скла. Пучок склали так, щоб він повністю перекривав поперечний переріз реактора. Така компановка реакційної зони дозволяє значно понизити вплив гомогенних і дифузійних процесів в експериментах. Вважали, що при проведенні експериментальних досліджень виконуються наступні умови:

- швидкість течії реакційного газу (пропану) значно вища за швидкість його дифузії;

- концентрація реакційного газу по всьому поперечному перерізу вільного простору реактора однакова;

- течія реакційного газу по реактору наближається до умов ідеального витіснення.

Для першого порядку реакції осадження піровуглецю з важких вуглеводнів рівняння, що описує умови експерименту, можна записати у виді

$$W \cdot \frac{dC}{dx} + \frac{2k \cdot C}{R_{\text{эф}}} = 0, \quad (2.83)$$

де W - лінійна швидкість течії газу по реакційній зоні:

$$W = \frac{Q}{\pi \cdot R_{\text{эф}}^2}, \quad (2.84)$$

де Q - витрата реакційного газу;

$R_{\text{эф}}$ - приведений радіус прохідного перерізу реакційної зони:

$$R_{\text{эф}} = \left[R^2 - \frac{m_0}{\pi \cdot \rho \cdot L} \right]^{1/2}, \quad (2.85)$$

де R - внутрішній радіус реактора;

m_0 - маса вуглецевих волокон до осадження піровуглецю;

ρ - питома щільність волокон;

L - довжина пучка волокон;

C - концентрація реакційного газу;

k - константа швидкості осадження піровуглецю;

x - лінійна координата по осі реактора.

Рішення рівняння (2.83) знаходиться у виді

$$C = C_0 \cdot \exp [-2k \cdot x / R_{эф} \cdot W], \quad (2.86)$$

де C_0 - початкова концентрація реакційного газу.

Процес осадження піровуглецю описується рівнянням:

$$dm = 2\pi \cdot k \cdot C_0 \cdot R_{эф} \cdot \tau \cdot \exp [-2k \cdot x / R_{эф} \cdot W] \cdot dx, \quad (2.87)$$

де d_m - приріст маси піровуглецю на ділянці реакційної зони завдовжки dx ;

τ - тривалість процесу осадження піровуглецю.

Після інтеграції рівняння (2.87) по довжині реакційного простору x вийде:

$$m_k - m_0 = \pi \cdot W \cdot R_{эф}^2 \cdot C_0 \cdot \tau [1 - \exp(-2k \cdot L / W \cdot R_{эф})], \quad (2.88)$$

де m_k - маса вуглецевих волокон після осадження піровуглецю.

Із співвідношення (2.88) з урахуванням вираження (2.84) визначається константа швидкості осадження піровуглецю k :

$$k = -\frac{Q}{2\pi \cdot R_{эф} \cdot L} \cdot \ln \left(1 - \frac{m_k - m_0}{C_0 \cdot Q \cdot \tau} \right) \quad (2.89)$$

Константа швидкості осадження піровуглецю k , записана у вигляді співвідношення Ареніуса, має вигляд:

$$k = k_0 \cdot \exp [-E / R \cdot T], \quad (2.90)$$

де R - універсальна газова постійна,
 E - енергія активації;
 k_0 - передекспонента.

Розрахунок передекспоненти і енергії активації осадження піровуглецю з пропану по формулах

$$E = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{A_i \cdot R}{T_i} - \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \frac{A_j \cdot R}{T_i}}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{T_i \cdot T_j} - \sum_{i=1}^N \frac{1}{T_i^2}} \quad (2.91)$$

$$k_0 = \exp \left\{ \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N A_i + \frac{E}{R} \cdot \sum_{i=1}^N \frac{1}{T_i} \right) \right\} \quad (2.92)$$

де T_i - температура в i -тому досліді;
 τ_i - тривалість процесу в i -тому досліді;
 N - число проведених дослідів.

$$A_i = \ln \left[\frac{Q}{2\pi \cdot R_{эф} \cdot L} \cdot \ln \left(\frac{C_0 \cdot Q \cdot \tau_i}{C_0 \cdot Q \cdot \tau_i - \Delta m} \right) \right];$$

$$\Delta m = m_k - m_0$$

Схема експериментальної установки для визначення параметрів константи швидкостей осадження піровуглецю (8) і (9) із зріджуваного пропана представлена на рис.2.11.

При постановці експериментів особливу увагу приділяли питанню підготовки вуглецевих волокон, поверхня яких є енергетично неоднорідною і містить субмікроскопічні відкриті пори [112].

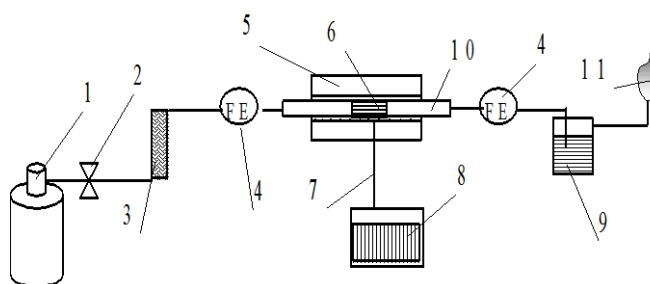


Рис. 2.11 Схема установки для осадження піровуглецю з пропана: 1 - балон із зрідженим газом; 2 - вентиль; 3 - осушувач газу; 4 - ротаметр; 5 - електрична піч; 6 - пучок волокон; 7 - термопара; 8 - регулятор температури; 9 - гідрозасув; 10 - трубчастий реактор; 11 - пальник допалювання пропана

Для усунення впливу цих чинників вуглецеві волокна заздалегідь покривали піровуглецем (у кількості до 6...8% від їх маси). При цьому в зразках досягали повного усунення пористості, а геометричні розміри волокон практично залишалися без зміни.

Висновки до розділу 2

1. У рамках моделі неоднорідного середовища класу B_2 розроблена методика прогнозування характеристик міцності багатокомпонентних композиційних матеріалів, яка враховує середні значення і коефіцієнти варіації характеристик пружності і міцності кожного компонента, їх об'ємний вміст і схему розташування в об'ємі композиту.

2. Розроблена методика розрахунку коефіцієнтів теплопровідності і теплового лінійного розширення багатокомпонентних композиційних матеріалів. В основу розрахунків закладаються середні значення і коефіцієнти варіації пружних характеристик, коефіцієнтів теплопровідності і теплового лінійного розширення кожного компонента і параметри структурних функцій їх розподілу.

3. Розроблено метод прогнозування коефіцієнтів тертя багатокомпонентних композиційних матеріалів, який заснований на обліку індивідуальних сил тертя по кожному компоненту композиту, сформованих контактним зусиллям тиску компонента на поверхню ковзання і відповідним коефіцієнтом тертя. З метою визначення контактного тиску кожного компонента на поверхню тертя вирішується статистичне крайове завдання мікромеханіки композитів.

4. Розроблена методика визначення об'ємного вмісту піролітичного вуглецю, що осаджується в пористій структурі карбонізованого ВКМ. Методика заснована на лінійному вкладі вмісту піровуглецю в трикомпонентному порошку на основі піровуглецю, вуглецевих волокон і карбонізованого фенолоформальдегідного зв'язуючого на інтенсивність дифракційної лінії рентгенівського випромінювання від площини віддзеркалення (002).

5. Розроблена методика оцінки стійкості вуглецевих композиційних матеріалів у високоенергетичних газових потоках. Отримано формули для розрахунку витрати кисню і пропану в умовах окислювального, відновного і нейтрального потенціалу продуктів горіння газового потоку.

6. Розроблена методика визначення швидкості осадження піровуглецю з пропану з врахуванням дифузійних процесів перенесення реакційного газу на поверхню осадження.

РОЗДІЛ 3

ОТРИМАННЯ ПОЛІМЕРНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

3.1 Технологія виробів з ВКМ

Виробництво виробів з волокнистих композиційних матеріалів складається з ряду специфічних різнохарактерних процесів. Ці процеси проектуються під конкретне устаткування і здійснюються в конкретних виробничих умовах.

Структура технологічного процесу отримання вуглецевих композиційних матеріалів складається з наступних операцій [92, 93].

Поєднання процесу виготовлення композиційного матеріалу і безпосередньо готового виробу накладає жорсткі вимоги на використовувані сировинні матеріали.

Метою вхідного контролю є не лише відбракування некондиційних матеріалів, а встановлення конкретних значень регламентованих величин основних фізико-механічних і хімічних характеристик.

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

Фізико-механічні характеристики композиційних матеріалів значною мірою залежать від адгезійних зв'язків армуючий наповнювач - матриця, яка формується методом отвердіння зв'язуючих. Адгезійна міцність залежить від обробки поверхні армуючих волокон.

Аппретно-термічна операція призначена для нанесення на поверхню вуглецевих волокон аппретів, що забезпечують поліпшені умови змочування волокон рідким зв'язуючим і підвищення адгезійних зв'язків.

Зв'язуючі для вуглецевих композиційних матеріалів представляють багатокомпонентний склад, що складається з полімерної смоли, отверджувачів, пластифікаторів і спеціальних добавок.

Полімерні смоли в початковому стані є твердими речовинами або рідинами, в'язкість яких залежить від природи полімеру і молекулярної ваги. Отверджувачі або каталізатори, що входять до складу зв'язуючого, забезпечують його отвердіння - перетворення на твердий полімер. Хімічна операція призначена для приготування зв'язуючого, яке використовується впродовж обмеженого часу після його приготування.

Просочувальна операція призначена для поєднання зв'язуючого і армуючого наповнювача, зокрема вуглецевих волокон. Просочувальна операція значною мірою визначає пористість готового композиту і його фізико-механічні властивості.

Виготовлення композит - конструкцій може бути реалізовано по трьох способах:

- «мокре» формування;
- «сухе» формування;
- інверсійне формування.

«Мокре» формування припускає одночасні процеси просочення армуючого наповнювача і формування заготовки.

«Сухе» формування припускає спочатку отримання препрега з подальшим формуванням заготовки.

Інверсійне формування полягає у виготовленні заготовки виробу з непросоченого волокнистого наповнювача з подальшим просоченням рідким зв'язуючим.

Операція технологічного отвердіння припускає отримання препрега, тобто просоченням зв'язуючим волокнистого наповнювача з частковим отвердінням.

Формувальна операція припускає отримання заготовки композит - конструкції. Формування може бути реалізоване наступними методами:

- ручне викладення;
- пресування пряме або литне;
- намотування.

Сформована заготовка піддається отвердінню - процесу перетворення за рахунок термохімічних реакцій рідкого зв'язуючого в тверду полімерну матрицю.

Отвердіння реалізується в інтервалі температур 110-200°C залежно від типу зв'язуючого. В процесі отвердіння прикладається зовнішній тиск. При цьому отвердіння може бути реалізоване в наступних варіантах:

- отвердіння із застосуванням еластичних мембран;
- отвердіння в пресформі;
- отвердіння в умовах натягнення армуючих наповнювачів.

Отвердіння із застосуванням еластичних мембран проводиться в наступних умовах:

- вакуумне;
- гідростатичне;
- автоклавне.

Вакуумне формування забезпечується вакуумуванням об'єму композиту, що отверджується, який розташовується між технологічною поверхнею, на якій сформовано виріб, і еластичною мембраною.

Гідростатичне отвердіння реалізується в гідростатах, в яких зовнішній тиск і підведення температури чиниться рідиною.

Автоклавне отвердіння проводиться в автоклавах - місткостях високого тиску. Тиск в автоклаві і підведення тепла до заготовки що отверджується здійснюється газоподібним середовищем, азотом, аргоном, рідше повітрям.

Слюсарний - демонтажна операція служить для звільнення отвердженої заготовки від технологічного оснащення.

Карбонізація - термохімічне перетворення полімерної матриці у вуглецевий коксовий залишок. Температура карбонізації 1073-1473 К.

Перетворення полімерної матриці в коксовий залишок супроводжується виділенням газоподібних летючих низькомолекулярних смол, що містять пари, аміак, оксиди азоту, ціаніди оксиди вуглецю, низько- і високомолекулярні вуглеводні.

Високотемпературна обробка не супроводжується активними процесами термохімічних перетворень. На цій операції удосконалюється структура карбонізованої матриці, яка зазнає значні усадки. При цьому спостерігається деяке збільшення пористості за рахунок збільшення діаметрів окремих пор.

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

Ущільнена композит-конструкція проходить комплексне дослідження з визначенням неруйнівними методами фізико-механічних характеристик: щільності, модулів пружності, меж міцності, теплофізичних характеристик і деяких спеціальних параметрів.

Одночасно визначаються геометрична форма і геометричні розміри.

3.2 Забезпечення технологічних характеристик зв'язуючого

Новолачна фенолоформальдегідна смола СФ – 010 ГОСТ 18634 – 80 є олігомером лінійної будови, що отримується в результаті взаємодії фенолу і формальдегіду при співвідношенні фенол : формальдегід = 1: 0,78 - 0,86 у присутності кислотних каталізаторів. Новолачні фенолоформальдегідні смоли мають щільність 1200-1300 кг/м³, температуру каплепадиння 343-373 К, вміст вільного фенолу не більший 9 %.

В результаті взаємодії новолачного олігомеру з отверджувачем утворюється полімер (резит) з просторовою структурою. В якості

отверджувача використовується уротропін (гексаметилентетрамін - ГМТА).

Для отримання зв'язуючого смолу СФ – 010 при температурі 323 – 333 К розчиняють в етиловому спирті (ректифікат) і додають ГМТА у кількості 10 – 11 % від маси смоли. Технічні умови вимагають визначення в'язкості при температурі 293 К. Термостабілізація проби зв'язуючого при 293 К займає значний час.

Для прискорення процесу підготовки зв'язуючого необхідно мати методику перерахунку в'язкості, визначеної при температурі виміру на в'язкість при 293 К. Для цього проводиться оцінка залежності в'язкості від температури.

Крім того значний вплив на в'язкість зв'язуючого робить вміст розчинника. Вплив надмірного вмісту розчинника при різних температурах на в'язкість зв'язуючого представлений на рисунку 3.1 – 3.4.

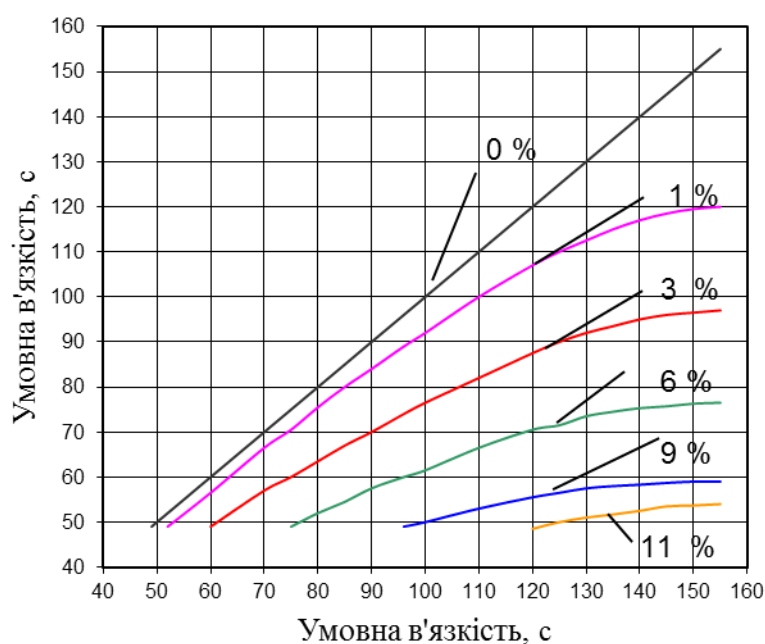


Рис. 3.1 Залежність в'язкості зв'язуючого від вмісту в ній спирту при температурі 289 К

Узагальнюючи результати, представлені на рисунку 3.1 – 3.4, будується номограма, яка задає в'язкість зв'язуючого в нормальних умовах

по вимірах в'язкості зв'язуючого при температурах від 289 К до 299 К для різного надмірного утримання розчинника. Номограма представлена на рисунку 3.5.

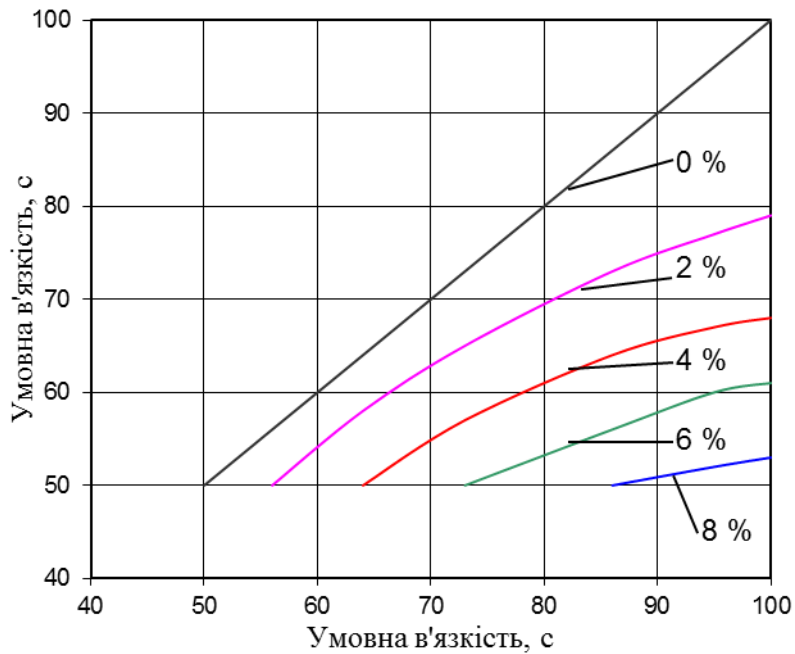


Рис. 3.2 Залежність в'язкості зв'язуючого від вмісту в нім спирту при температурі 295 К

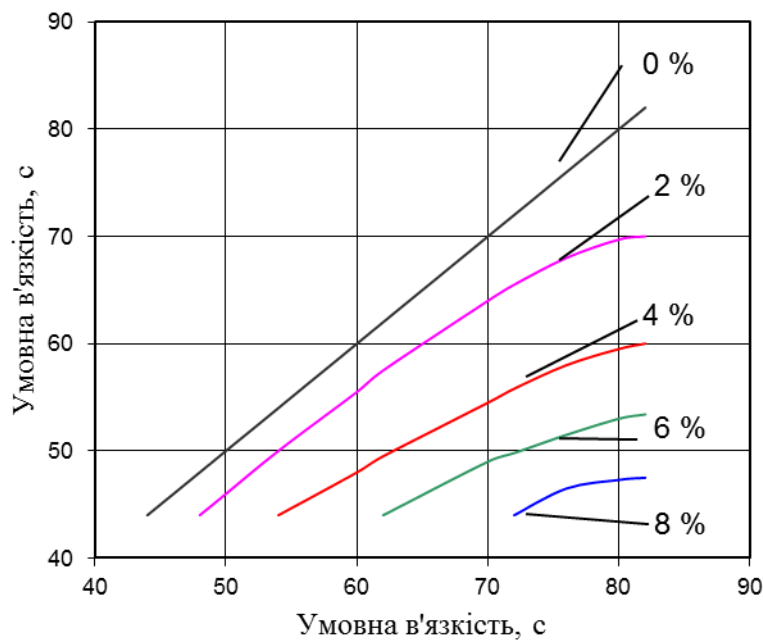


Рис. 3.3 Залежність в'язкості зв'язуючого від вмісту в нім спирту при температурі 297 К

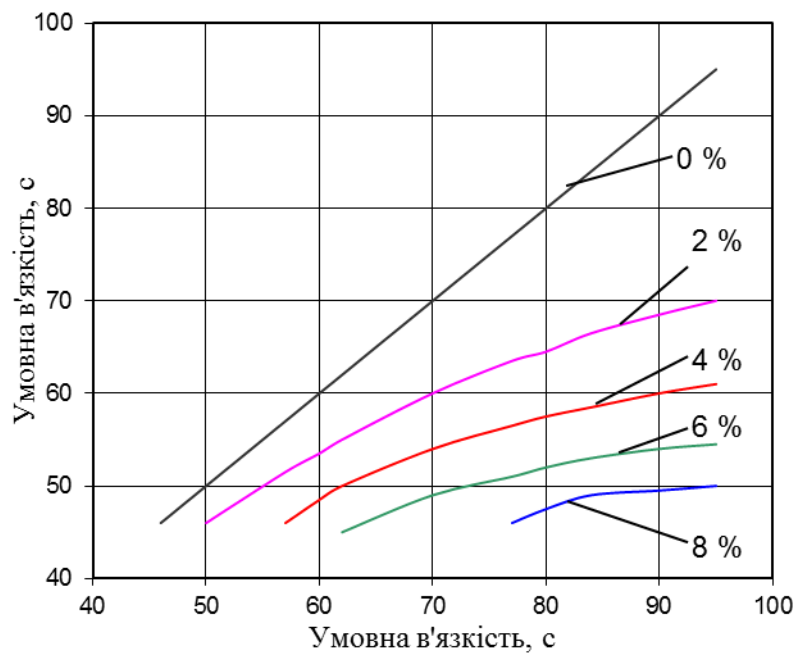


Рис. 3.4 Залежність в'язкості зв'язуючого від вмісту в ній спирту при температурі 299 К

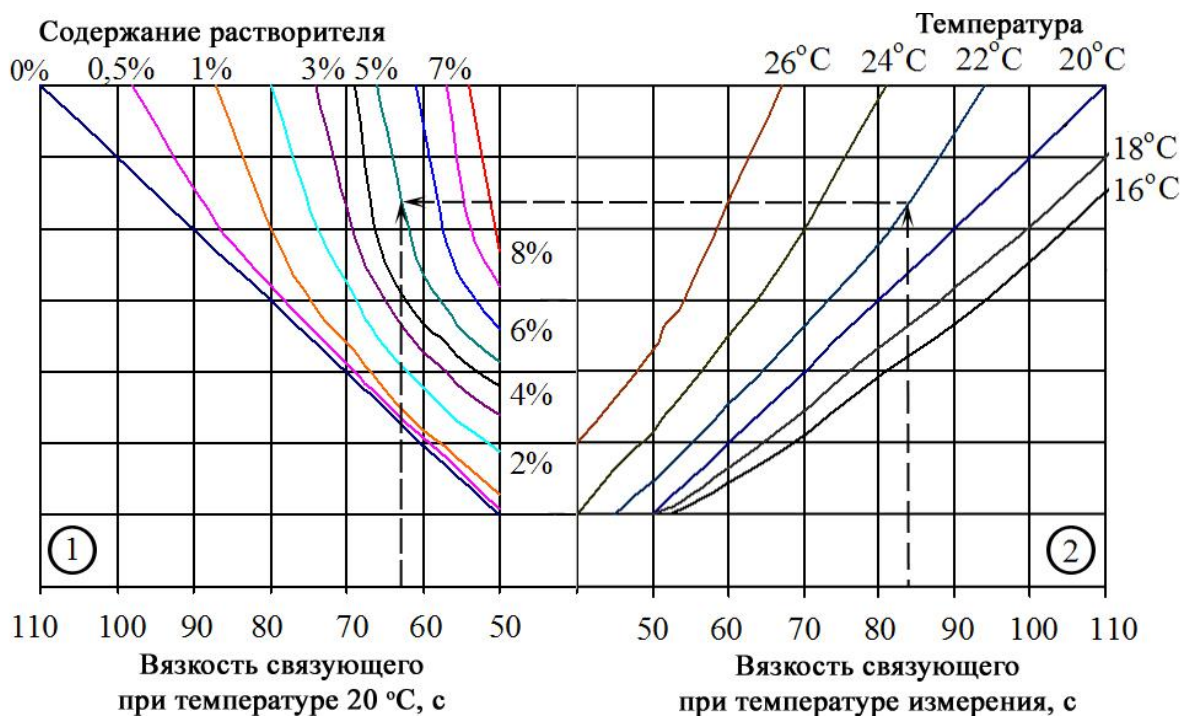


Рис. 3.5 Номограма для визначення необхідної в'язкості в нормальних умовах

Номограма дозволяє по в'язкості, визначеній при температурі виміру, коригувати склад зв'язуючого додаванням розчинника на в'язкість при 293К.

При визначенні кількості розчинника (спирту) по номограмі на осі абсцис в області 2 знаходять точку, що відповідає в'язкості зв'язуючого при температурі виміру. Від неї проводять вертикальну лінію до перетину з лінією температури виміру. З вибраної точки проводять горизонталь в область 1. На осі абсцис, в області 1, знаходять точку, що відповідає необхідній в'язкості зв'язуючого, і від неї проводять вертикальну лінію до перетину зі знайденою горизонтальною лінією. Точка перетину вказує необхідну кількість розчинника (спирту).

Запропонований підхід дозволяє оперативно забезпечувати необхідні характеристики зв'язуючого на основі СФ - 010 і ГМТА значно скорочувати час підготовки зв'язуючого та економити електроенергію необхідну для підтримки температури зв'язуючого в умовах розчинення компонентів.

3.3 Вдосконалення схеми отримання препрегу

Поєднання волокнистого наповнювача з зв'язуючим багато в чому визначає майбутні властивості вуглепластика. Від міри заповнення міжволокнистого об'єму зв'язуючим, залежить якість отриманого композиту, і передусім, його експлуатаційні характеристики. Практично неможливо уникнути наявності в матеріалі залишкових пор і дефектів, властивих вибраному методу просочення армуючих наповнювачів.

Приготування препрега на основі вуглецевої стрічки включає наступні операції:

- прожарення;
- просочення у ванні з імпрегнатом;
- сушка;

- просочення у ванні зв'язуючим (СФ-010 + ГМТА + C_2H_5OH);
- сушка просоченої стрічки;
- рулонування.

У схемі отримання препрега включено два етапи.

Перший етап - просочення вуглецевої стрічки імпрегнатом, що створює на ній адгезійне покриття. Перед нанесенням адгезійного покриття вуглецеву стрічку прожарюють при температурі 723 К протягом 6-8 хвилин. Потім на вуглецеву стрічку наноситься адгезійне покриття. Механізм просочення - капілярний. Після сушки вміст імпрегната на стрічці зменшується до 20-25 мас. %. Сушка проводиться при температурі 373 – 400 К у об'ємі сушарної камери.

Другий етап - просочення вуглецевої стрічки зв'язуючим. Нанос зв'язуючого після просочення 45-55 мас. %. Механізм просочення - капілярний. Після сушки нанос зв'язуючого складає до 40-45 мас. %. Сушку препрегу проводили при температурі 348-358 К у об'ємі сушарної камери.

Технологічна схема установки для отримання препрега на основі волокон із захисним покриттям представлена на рисунку 3.6 [69, 208].

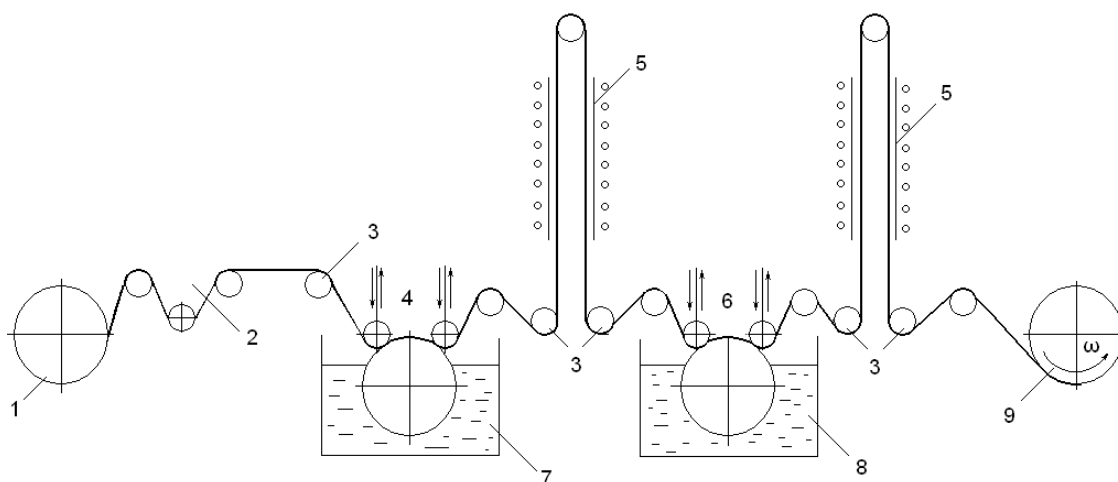


Рис. 3.6 Технологічна схема отримання препрега на основі волокон із захисним покриттям: 1 - бобіна з ВВ або тканиною; 2 - натягач; 3 - направляючі ролики; 4, 6 - просочувальний пристрій з контактними

роликами; 5 - шахта для сушки гарячим повітрям; 7 – імпрегнат; 8 – зв'язуюче (СФ – 010+ГМТА + C_2H_5OH); 9 – приймальна бобіна, що тягне.

У технологічній схемі пропонується реалізувати процес просочення із застосуванням контактного ролика.

Зміна нанесу просочуючих рідин (імпрегната і зв'язуючого) на армуючий наповнювач регулюється кутом охоплення просочуючого ролика, який змінюється опусканням або підйомом контактних роликів.

Кількісні показники готового препрегу після сушки відповідали наступним значенням:

- вміст імпрегната 3 – 6 мас.%;
- вміст зв'язуючого 45-55 мас.%;
- вміст летючих 1 – 3 мас.%;
- міра отвердіння $\alpha = 8 \%$.

При дослідженні процесів просочення наповнювача на основі вуглецевої стрічки контактними роликami встановлено, що механізм капілярного змочування в змозі забезпечити якість просочення.

Термін зберігання препрега на основі вуглецевої стрічки не більше 14 діб при 295 К і відносній вологості до 70 %.

3.4 Дослідження процесів отвердіння зв'язуючих

У загальному випадку кінетика отвердіння єднальних обумовлюється сукупністю великого числа одночасно протікаючих реакцій [114, 116]. Зазвичай про кінетику реакцій отвердіння судять по зміні хімічних, фізичних або механічних параметрів. До числа хімічних параметрів можна віднести концентрації тих або інших реагентів, виділення низькомолекулярних летючих речовин, молекулярна маса полімеру, що утворюється, відносна доля нерозчинної фракції гелю.

До фізичних параметрів, безпосередньо пов'язаних з кінетикою отвердіння зв'язуючих можна віднести зміну в'язкості зв'язуючого, питому теплоту реакції отвердіння, зміну модуля пружності, щільності або об'єму, обумовлювані термохімічними усадками.

Усі ці параметри не дають еквівалентних результатів, оскільки відбивають хід різних одночасно протікаючих реакцій. У зв'язку з цим різні стадії процесу отвердіння можуть найточніше описуватися тими параметрами, які мають на цій стадії найбільшу зміну.

У загальному випадку процес отвердіння зв'язуючих може бути описаний кінетичним рівнянням:

$$\frac{d\beta}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\beta), \quad (3.1)$$

де k_0 - передекспонента;

E - ефективна енергія активації процесу;

$f(\beta)$ - концентраційна функція;

β - поточна міра перетворення.

Часто концентраційну функцію задають у виді:

$$f(\beta) = (1 - \beta)^n, \quad (3.2)$$

де n - емпірична константа.

Співвідношення (3.1) задовільно описує кінетику отвердіння фенолформальдегідних і епоксидних зв'язуючих.

Для фенолформальдегідних зв'язуючих енергія активації складає 96 кДж/моль, а для епоксидних - знаходиться в межах 80,4 - 71,4 кДж/моль.

При отвердінні зв'язуючих отверджувачами з високою функціональністю на завершуючих етапах швидкість реакції зменшується не лише за рахунок вичерпання реакційних груп, але і за рахунок обмеження рухливості молекул. Цей факт призводить до фактичної зупинки процесу отвердіння при неповній конверсії реакційних груп.

Кінетичне рівняння такої реакції має вигляд:

$$\frac{d\beta}{dt} = k(1-\beta)(1-\xi\beta), \quad (3.3)$$

де ξ - безрозмірний параметр, що враховує ефект автогальмування реакції.

Процеси отвердіння ряду багатofункціональних реакційноздатних олігомерів не достатньо точно описуються рівняннями типу (3.3). В той же час для таких олігомерів встановлено, що кінцева величина міри перетворення є функцією температури отвердіння. Це пояснюється характерною незавершеністю реакції отвердіння. Внаслідок цього кінетичне рівняння процесу отвердіння записується у виді [114, 116]:

$$\frac{d\beta}{dt} = k(1-\beta)(1+C\beta)(1-\xi\beta), \quad (3.4)$$

де C , ξ - параметри, що враховують процеси автоприскорення і автогальмування відповідно.

З аналізу рівнянь (3.1), (3.3) і (3.4) витікає, що рівняння (3.4) є найбільш загальним, таким, що враховує одночасно чинники ускладнюючі процеси (3.1) і (3.3).

У реальних технологічних процесах отвердіння зв'язуючих здійснюється при зміні температури. Розподіл температури описується рівнянням нестационарної теплопровідності.

Процеси другого етапу отвердіння описуються кінетичним рівнянням типу (3.1). Тоді повна система нестационарної кінетики отвердіння запишеться у виді [138]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \nabla^2 T - \frac{1}{C_p} \frac{\partial q}{\partial t}, \quad (3.5)$$

$$\frac{d\beta}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\beta),$$

де T - температура;

a - коефіцієнт температуропровідності;

C_p - питома теплоємність;

q - питома теплота реакції;

∇^2 - оператор Лапласа.

Систему (3.5) необхідно доповнити початковими і граничними умовами:

$$\beta_{|r=0|} = \beta_0; \quad (3.6)$$

$$T_{|r=0|} = T_0; \quad T_{(z)} = T_w,$$

де β_0 - початкова міра перетворення;

T_0 - початковий розподіл температури за об'ємом зв'язуючого що отверджується;

T_w - температура, задана на поверхні матеріалу що отверджується.

Припускаючи, що коефіцієнт теплопровідності і питома теплоємність мало змінюються в результаті реакції отвердіння, система нестационарної кінетики отвердіння стає не пов'язаною. В цьому випадку можливе роздільне рішення рівнянь теплопровідності і кінетичного рівняння. Рішення рівнянь нестационарної теплопровідності для широкого круга практичних завдань викладені в монографії А.Г. Бутковського [117].

Значний інтерес представляють окремі випадки рішення кінетичного рівняння в системі (3.5).

Припускаючи, що кінетична функція має вигляд $f(\beta) = (1 - \beta)^n$, можна встановити зв'язок $\beta(t)$ і $T(t)$ за відсутності теплообміну з довкіллям. Нехай Q - сумарний тепловий ефект реакції, тоді:

$$\frac{dT}{dt} = (Q / C \cdot \rho) \beta, \quad (3.7)$$

де C і ρ - питома теплоємність і щільність зв'язуючого що отверджується.

При незначній зміні C і ρ за рахунок реакцій отвердіння можна записати:

$$\beta = (T - T_0) / (T_m - T_0); \quad (3.8)$$

$$T = T_0 + (T_m - T_0) \beta, \quad (3.9)$$

де T_0 і T_m - температури характеризують стан зв'язуючого при $\beta=0$ і $\beta=1$, відповідно.

Замінивши в кінетичному рівнянні β на його значення по формулі (3.8), отримаємо:

$$\frac{dT}{dt} \frac{1}{(T_m - T_0)} \left(\frac{T_m - T_0}{T_m - T} \right)^n = k_0 e^{-\frac{T}{RT(t)}}. \quad (3.10)$$

У простому випадку можна прийняти температуру і кінетичну функцію у виді:

$$\begin{aligned} T(t) &= T_0 + \alpha t \\ f(\beta) &= (1 - \beta)^2 \end{aligned} \quad (3.11)$$

Тоді рішення рівняння (3.10) запишеться:

$$\frac{\beta}{1 - \beta} = \int k_0 \exp\left[-\frac{E}{R(T_0 - \alpha t)}\right] dt. \quad (3.12)$$

Після обчислення інтеграла в правій частині рівняння, отримаємо:

$$\frac{\beta}{1 - \beta} = \frac{RT_0^2 k_0}{\alpha E} \left\{ e^{-\frac{E}{RT}} - \left(1 + \frac{\alpha T}{T_0}\right) e^{-\frac{E}{R(T_0 + \alpha T)}} - E_i\left(-\frac{E}{R(T_0 + \alpha T)}\right) + E_i\left(-\frac{E}{RT_0}\right) \right\}, \quad (3.13)$$

де $E_i(-y) = \int_0^\infty \frac{e^{-y}}{y} dy$ - функція Ейлера.

Із співвідношення (3.13) досить просто знайти $\beta(t)$. Іноді виникає необхідність визначення параметрів кінетичного рівняння по відомих значеннях $\beta(t)$. В цьому випадку вдається отримати лінійне співвідношення:

$$\ln\left(\frac{\beta}{1 - \beta}\right) = \ln \delta_0 + F(t), \quad (3.14)$$

де
$$\delta_0 = T_0 \frac{k_0}{\alpha}; \quad F(t) = \ln \int_0^t \exp\left(-\frac{E}{RT_0(1+t)}\right) dt.$$

Встановлюючи дослідним шляхом залежність значення δ_0 і $F(t)$ від β , не важко визначити k_0 і E .

При отвердінні композиційних матеріалів на реакції отвердіння зв'язуючого вплив робить наповнювач. Вплив наповнювача можна врахувати введенням додаткових функцій, залежних від об'ємної концентрації армуючих елементів. З урахуванням викладеного, кінетичне рівняння може бути записане у виді

$$\frac{d\beta}{dt} = k_1 f_1(p)(1-\beta)^n + k_2 f_2(p)\beta^m (1-\beta)^n, \quad (3.15)$$

де P - концентрація наповнювача;

k_1 і k_2 - константи швидкостей реакції у присутності елементів наповнювача;

$f_1(p)$ і $f_2(p)$ - функції, що відбивають вплив наповнювача.

Кінцевий етап процесу отвердіння характеризується утворенням і розвитком тривимірної сітки. Основними параметрами, що характеризують кінцевий етап отвердіння, є в'язкопружні і пружнопластичні характеристики зв'язуючого, термохімічні ефекти і масовтрати (для зв'язуючих, що отверджуються по реакції поліконденсації).

Однією з важливих характеристик процесу отвердіння є теплові ефекти. Для дослідження теплових ефектів використовується диференціальний термічний аналіз. З цією метою використовується диференціальна термопара, що має два термоспая.

Точність виміру різниці температур багато в чому залежить від ідентичності кількості суміші в обох місткостях, від збігу геометрії місткостей, місця розташування спаїв термопари. Для фіксації місця

розташування термоспаїв вони мають бути закріплені по центру місткостей.

Досліди з використанням диференціальної термопарі можна проводити при постійній швидкості нагріву (рис. 3.7).

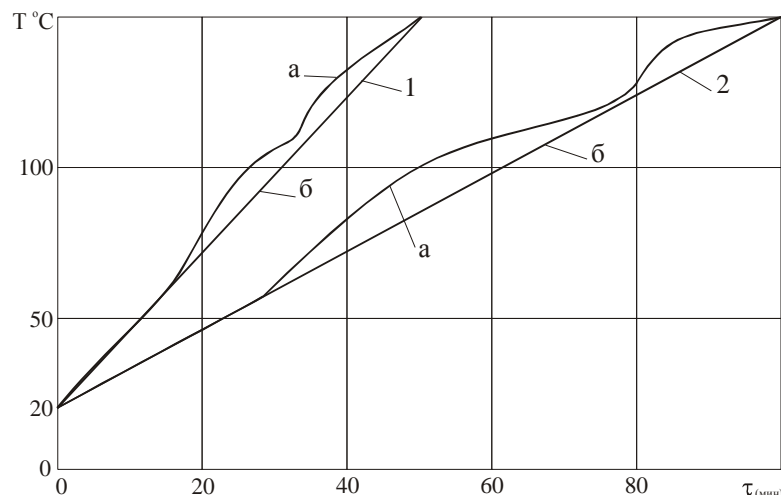


Рис. 3.7 Кінетичні криві екзотермічного ефекту процесу отвердіння зв'язуючих при зростанні температури: а - крива екзотермічного ефекту; б - лінія нагріву; 1, 2 - швидкість нагріву 2,5 і 1,3 град/хв відповідно.

З аналізу кривих (рис. 3.7) витікає, що метод диференціальної термопарі ефективний для опису процесів, що відбуваються на початку процесу отвердіння. Кінцева стадія отвердіння, що характеризується дифузійними і стеричними обмеженнями, обумовлює незначні теплові ефекти, і не досить ефективно оцінюється методами диференціальної термопарі.

При оцінці теплоти реакції виходять з рівняння поширення температурного поля з урахуванням об'ємних джерел тепла [59, 138]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{1}{C_p} \frac{\partial q}{\partial t}, \quad (3.16)$$

де T - температура зв'язуючого;

a - коефіцієнт температуропровідності;

C_p - питома теплоємність;

q - питома теплота реакції.

Поширення температурного поля за об'ємом імітатора зв'язуючого (немає процесу отвердіння) описується рівнянням:

$$\frac{\partial T_u}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \quad (3.17)$$

Вважаючи, що в процесі отвердіння значення a і C_p змінюються трохи, і віднімаючи з (3.16) рівняння (3.17), отримаємо:

$$\frac{\partial \Delta T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 \Delta T}{\partial x^2} + \frac{1}{C_p} \frac{\partial q}{\partial t}, \quad (3.18)$$

де ΔT - свідчення диференціальної термопар.

Після інтеграції (3.18) отримаємо:

$$q(t) = \frac{8a C_p S(t)}{h^2}, \quad (3.19)$$

де h - товщина композиції що отверджується;

$S(t)$ - площа, ув'язнена між віссю часу і диференціальною термограмою (рис. 3.7)

$$S(t) = \int_0^{\infty} \Delta T|_{x=h/2}(t) dt.$$

Отже, питома теплота (3.19) ефективно описує процес отвердіння зв'язуючих і може бути визначальним параметром:

$$\beta(t) \equiv q(t). \quad (3.20)$$

По даним рисунку 3.7 при швидкості нагріву 2,5 К/хв величина $S(t) = 846$ К·хв, а для швидкості нагріву 1,3 К/хв - $S(t) = 1393$ К·хв. Така відмінність характеризується швидкістю і величиною міри отвердіння. При низьких швидкостях нагріву швидкість отвердіння стає вище і міра отвердіння при цьому підвищується.

При отвердінні зв'язуючих по реакції поліконденсації відбувається виділення низькомолекулярних летючих речовин. Процес виділення летючих також характеризує міру отвердіння зв'язуючих. Для дослідження масовтрат в процесі отвердіння використовується термогравіметричний аналіз. Суть його полягає у безперервному контролі за зміною маси навішування зв'язуючого що отверджується при постійній температурі або постійній швидкості нагріву.

Характерні криві зміни маси навішування що отверджується смоли фенолоформальдегідної СФ-010 з отверджувачем гексаметилентетраміном (ГМТА) представлені на рисунку 3.8.

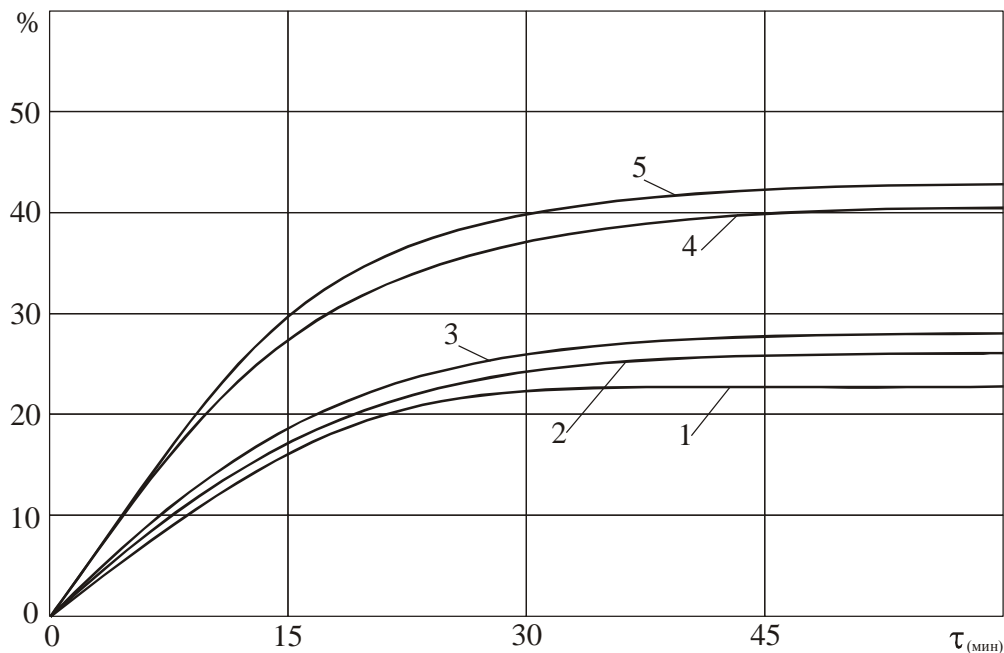


Рис. 3.8 Залежність відносної зміни маси зв'язуючого що отверджується (СФ-010 + ГМТА) у ізотермічних умовах (1 – 343 К; 2 – 353 К; 3 – 363 К; 4 – 383 К; 5 – 393 К).

Сумарна зміна маси зразка $m(T, t)$ складається з суми втрат за рахунок випару розчинника $m_c(T, t)$ і виділення летючих в результаті реакції поліконденсації $m_n(T, t)$ [59, 138]:

$$m(T, t) = m_c(T, t) + m_n(T, t). \quad (3.21)$$

З аналізу (3.21) виходить, що процес поліконденсації характеризує тільки другий член правої частини $m_n(T, t)$. Тому необхідно знайти явну залежність цього члена від температури і часу процесу. Для цього необхідно продиференціювати (3.21) за часом і, використовуючи основну гіпотезу формальної кінетики, представити сумарну швидкість масовтрат у виді:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = k_c(m_c^{np} - m_c) + k_n(m_n^{np} - m_n), \quad (3.22)$$

де m_c^{np} і m_n^{np} - граничні масовтрати за рахунок випару розчинника і виділення низькомолекулярних продуктів реакції поліконденсації відповідно.

Після інтеграції (3.22) отримаємо:

$$m(T, t) = m_c^{np}(1 - e^{-k_c t}) + m_n^{np}(1 - e^{-k_n t}). \quad (3.23)$$

Використовуючи дослідні дані, представлені на рисунку 3.8, методами регресійного аналізу, нескладно отримати наступні значення постійних у формулах (3.22) і (3.23):

$$m_c^{np} = 28 \%; \quad k_c = k_{c(0)} e^{-\frac{E_c}{RT}} = 1,54 \cdot 10^3 \cdot e^{-\frac{6030}{T}};$$

$$m_n^{np} = 19,8 \%; \quad k_n = k_{n(0)} e^{-\frac{E_n}{RT}} = 7,15 \cdot 10^3 \cdot e^{-\frac{31086}{T}}.$$

На рисунку 3.9. представлено криві, отримані розрахунком по співвідношеннях (3.22) і (3.23), а також дослідні значення для температури 363 К. Зіставлення розрахункових і дослідних значень свідчить про можливість практичного використання вказаного підходу.

Враховуючи (3.22) і (3.23) в якості критерію міри отвердіння можна прийняти масовтрати, обумовлені виділенням низькомолекулярних продуктів за рахунок реакції поліконденсації:

$$\beta(t) \equiv m_n(T, t) = m_n^{np} (1 - e^{-k_n t}). \quad (3.24)$$

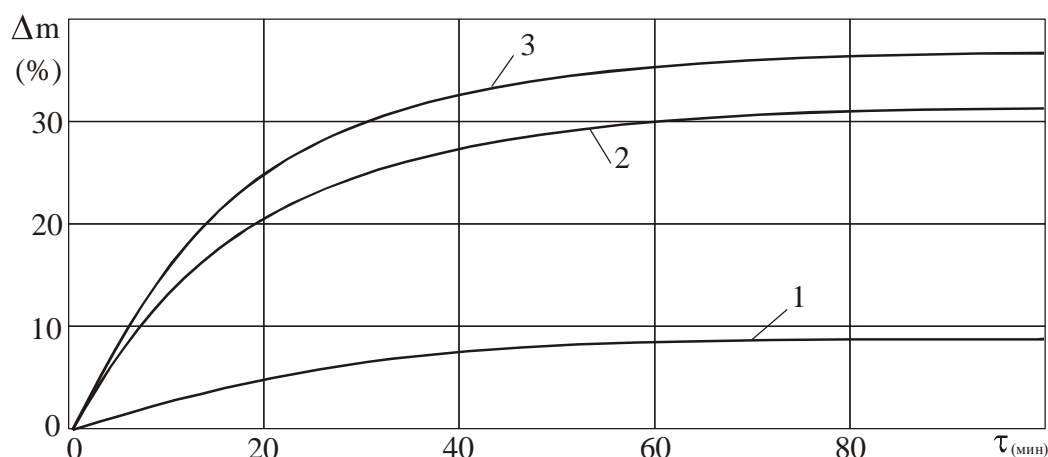


Рис. 3.9 Криві сумарних втрат маси і їх складових зв'язуючого що отверджується (СФ-010 + ГМТА) : 1 - втрати маси за рахунок поліконденсації; 2 - втрати маси за рахунок випару; 3 - сумарні втрати маси.

Співвідношення (3.23) і (3.24) параметрично описують різні етапи отвердіння зв'язуючих. Приймаючи для них кінетичну модель в найбільш загальному вигляді (3.4), розглянемо методику визначення параметрів k , C і ζ .

Інтегруючи (3.4) по β у межах від нуля до β у і за часом в межах від нуля до t , отримаємо:

$$e^{k\delta} = \frac{(1+C\beta)^{C(1-\gamma)} \cdot (1-\gamma\beta)^{\gamma(1+C)}}{(1+\beta)^{\gamma+C}}, \quad (3.25)$$

де $\delta = (1+C)(1-\gamma)(\gamma+C)$.

Після логарифмування (3.25) і нескладних перетворень отримаємо:

$$t = A \ln(1+C\beta) + B \ln(1-\gamma\beta) - D \ln(1-\beta), \quad (3.26)$$

де

$$A = C(1-\gamma)/k\delta;$$

$$B = \gamma(1+C)/k\delta;$$

$$D = (\gamma+C)/k\delta.$$

Набуваючи значень $\beta(t)$ у виді (3.24), викладена методика дозволила отримати наступні значення [138]:

$$C = 1,677;$$

$$\gamma = 1,040;$$

$$k = 0,1036 \cdot 10^{22} e^{\frac{17898}{T}}, \quad (3.27)$$

де T - абсолютна температура.

З урахуванням (3.27) рівняння (3.4) запишеться у виді:

$$\frac{d\beta}{dt} = 0,1036 \cdot 10^{22} \cdot e^{\frac{17898}{T}} (1-\beta)(1-1,677\beta)(1-1,040\beta) \quad (3.28)$$

Використовуючи співвідношення (3.26) досить просто визначити час, необхідний для завершення процесу отвердіння до заданого значення β при температурі T .

3.5 Пресування заготовок з препрега на основі тканини ТГН-2М

Пресування заготовок вимагає призначення і управління температурою, тиском і часом витримки. Крім того на якість композиційного матеріалу в пресованому виробі істотний вплив роблять температура пресматеріалу і пресформи при завантаженні, швидкість підйому температури, число і тривалість підпресовувань, характер дії зусилля, що докладається, швидкість і умови охолодження виробу (у пресформі або поза нею, під тиском або без тиску і так далі) [118, 119].

Режими пресування різних виробів з одного і того ж пресматеріалу залежать від вимог до матеріалу в цьому виробі (механічна міцність, діелектричні властивості, стабільність геометричної форми і розмірів, герметичність і так далі) і умов їх експлуатації.

Температурний режим прямого пресування задається в ступінчастому виді з витримками в діапазоні розм'якшення зв'язуючого, начала процесу отвердіння і витримкою на максимальній заданій температурі. Максимальна температура визначається типом зв'язуючого і повинна забезпечити міру його отвердіння не нижче 95 %.

Час витримки задається з розрахунку вирівнювання температури за усім обсягом формованої заготівлі на усіх східцях температурного режиму.

Процес додавання тиску пресування здійснюється з декількома розвантаженнями, необхідними для видалення з зв'язуючого органічних розчинників у вигляді парової фази, а також низькомолекулярних летючих - продуктів отвердіння зв'язуючого. Якісне видалення з формованої заготовки всіх летючих речовин забезпечує мінімальну пористість заготовки, високі фізико- механічні характеристики і виключає утворення розшарувань.

3.6 Формування вуглепластикових заготовок методом намотування

Намотування застосовується для формування заготовок виробів у вигляді осесиметричних і осенесиметричних тонкостінних оболонок, товстостінних труб і конусів, не оболонкових сітчастих або стрижневих конструкцій [119, 122].

Для намотування використовуються армуючі наповнювачі у вигляді стрічок, складених з ниток або джгутів, тканинних стрічок або тканин. В процесі укладання на технологічну поверхню армуючий наповнювач просочується рідким зв'язуючим і реалізується "мокре" намотування. Якщо в якості намотуваного матеріалу використовується препрег, то реалізується "сухе" намотування.

Технологічну поверхню для укладання армуючого наповнювача створює оправка, яка повторює внутрішню поверхню формованого виробу.

За характером укладання армуючої стрічки на технологічну поверхню (оправка) методи намотування класифікуються таким чином [92, 93, 122].

Рядове кільцеве намотування. Воно застосовується для намотування циліндричних або слабokonічних заготовок виробів. Реалізується намотування шляхом обертання оправки, на яку з бобіни сходить армуюча стрічка. Бобіна зрушується уздовж осі оправки з величиною подачі S .

Пряме кільцеве намотування. Це намотування відповідає рядовому кільцевому намотуванню, у якого величина подачі $S = 0$.

Подовжньо-поперечне намотування. Подовжньо-поперечне намотування (ППН) представляє комбінований метод одночасного укладання коаксіальних (уздовж осі оправляння) і кільцевих (перпендикулярно осі оправляння) шарів.

Спиральне намотування. Спиральне намотування реалізується укладанням армуючої стрічки на технологічну поверхню по лініях

геодезичної кривизни або по лініях рівного відхилення від лінії геодезичної кривизни.

Сформовані заготовки виробів на основі волокнистого наповнювача і полімерної матриці є анізотропними матеріалами. Залежно від схеми розташування волокон в об'ємі заготовки композиційні матеріали бувають [92, 93].

Схема армування вибирається з умов рівномірності виробу при заданій системі зовнішніх навантажень, які створюють розподіл напруги за об'ємом матеріалу виробу.

3.7 Разработка математичної моделі автоклавного отвердіння вуглепластиків

При виробництві композиційних матеріалів на основі фенолоформальдегідних смол методом намотування одним з найважливіших етапів технологічного процесу є автоклавне отвердіння. Цей процес характеризується наявністю складної комбінації теплових і силових чинників, таких як швидкість нагріву заготовки на різних етапах процесу поліконденсації зв'язуючого, зовнішній тиск в автоклаві (його зміна в часі і максимальне значення), глибина і тривалість вакуумування зони зв'язуючого що отверджується.

Попередні дослідження дозволили встановити, що на температуру виробу що отверджується істотний вплив роблять температура і тиск в автоклаві, а також теплопередача в системі "оснащення-виріб-оправляння", яке призводить до появи значної теплової інерційності процесу нагріву заготовки що отверджується.

Для опису складного процесу нагріву виробів в автоклаві може бути запропонована модель, представлена у вигляді співвідношення [120]:

$$T_u(t) = A(P) \cdot T_a(t) + \int_0^t k(t-\tau) \frac{\partial T_a(t)}{\partial \tau} d\tau, \quad (3.29)$$

де $T_u(t)$, $T_a(t)$ - відповідно температура виробу і автоклава на момент часу t ;

$A(P)$ - регресійний коефіцієнт, залежний від тиску P в автоклаві;

$k(t-\tau)$ - функція, яка враховує вплив передісторії нагріву автоклава на температуру виробу.

Перший член правої частини співвідношення (3.29) визначає миттєвий вплив температури автоклава на температуру заготовки. Другий інтегральний член правої частини оцінює запізнювання температури заготовки від попередніх етапів процесу нагріву.

Функція $k(t-\tau)$ є такою, що монотонно убиває і при значенні аргументу, спрямованого в нескінченність, прагне до нуля. Вказані властивості має функція типу

$$k(t-\tau) = B \cdot \exp[-K \cdot (t-\tau)], \quad (3.30)$$

де B, K - емпіричні константи.

Аналіз кривих розподілу температури в автоклаві показує, що найбільш простим і зручним способом їх представлення є лінійна апроксимація на локальних інтервалах часу

$$T_a(t_N) = \sum_{i=1}^N (a_i + b_i \cdot t_i), \quad (3.31)$$

де a_i, b_i - параметри апроксимації;

N - число ділянок, на які розбивається процес нагріву при апроксимації;

t_N - сумарний час до кінця N -ої ділянки.

Після підстановки виразів (3.30) і (3.31) в рівняння (3.29) і необхідних перетворень отримують

$$Tu(t_N) = A(P) \cdot \sum_{i=1}^N (a_i + b_i \cdot t_i) - \frac{B(P)}{K} \cdot \sum_{i=1}^N b_i \cdot \exp[-K \cdot (t_N - t_i)]. \quad (3.32)$$

Для визначення параметрів $A(P)$, $B(P)$ і K у рівнянні (3.32) використовували регресійні методи [92], застосування яких полягає в наступному. Розписують формулу (3.32) по явних виразах b_i , отримують співвідношення з невідомими коефіцієнтами, що включають у свою структуру вищезгадані коефіцієнти моделі. Так, наприклад, для $n = 3$ отримаємо

$$T_u(t_3) = A_0 + A_1 c_1 + A_2 c_2 + A_3 (c_1 - c_2) + A_4 (c_3 - c_2), \quad (3.33)$$

де

$$A_0 = A(p) \cdot T_a(t_3);$$

$$A_1 = -\frac{B(p)}{K \cdot \exp(-K \cdot t_3)};$$

$$A_2 = \frac{B(p)}{K};$$

$$A_3 = \frac{B(p)}{K \cdot \exp[-K(t_3 - t_1)]};$$

$$A_4 = \frac{B(p)}{K \cdot \exp[-K(t_3 - t_2)]}.$$

Потім, використовуючи статистичні дані по режимах отвердіння заготовок, будують рівняння регресії $T_u(t_n)$ від деяких комплексів по c_i типу (3.33). У рівнянні регресії статистичними методами визначають коефіцієнти $A_i (i = 0, N)$, по величинах яких знаходять невідомі коефіцієнти $A(p)$, $B(p)$ і K .

Для співвідношень (3.33) матимемо

$$A(p) = \frac{A_0}{T_a(t_3)}; \quad (3.34)$$

$$K = -\frac{\ln(A_4/A_2)}{t_3 - t_2}; \quad (3.35)$$

$$B(p) = A_2 \cdot K. \quad (3.36)$$

Обчислення коефіцієнтів в рівнянні (3.33) роблять по співвідношеннях:

$$c_0 = 0;$$

$$c_i = \frac{T_0(t_i) - T_a(t_{i-1})}{t_i - t_{i-1}} - c_{i-1}, \quad (3.37)$$

де $T_a(t_n)$ - дослідні значення температури в автоклаві на момент часу t_n .

Отже, маючи дослідні дані по отвердінню заготовок при різних значеннях тиску p і визначаючи коефіцієнти моделі по формулах (3.34), (3.35) і (3.36) отримують співвідношення для побудови емпіричних залежностей $A(p)$ та $B(p)$.

Отже, після вичислення за формулою (3.31) значень коефіцієнтів b_n і c_n , отримують температуру автоклава $T_a(t_n)$ на момент t_n . По цій температурі з використанням виразу (3.32) знаходять необхідну потужність $W_a(t_n)$, яка забезпечує в автоклаві розрахункову температуру $T_a^p(t_n)$ і температуру в заготовці $T_u^p(t_n)$.

Енергетичне забезпечення процесу отвердіння обумовлюється величинами струму і напруги, що підводяться до роторного нагрівача автоклава. Визначення потужності $W_a(t)$, яка потрібна для забезпечення в автоклаві температури $T_a(t)$, можна виконувати з використанням моделі, що відповідає рівнянню (3.29):

$$W_a(t) = V \cdot T_a(t) + \int_0^t R(t-\tau) \frac{\partial T_a(t)}{\partial \tau} d\tau, \quad (3.38)$$

де $R(t-\tau) = R \cdot \exp[-\omega \cdot (t-\tau)]$;

V, R, ω - дослідні константи.

Обчислення параметрів V, R і ω роблять за методикою, аналогічною визначенню коефіцієнтів $A(P), B(P)$ і K рівняння (3.29).

По температурі автоклава $T_a(t_N)$ визначають необхідну потужність $W_a(t_N)$, яка забезпечує в цьому агрегаті розрахункову температуру в його робочому просторі $T_a^p(t_N)$ і розрахункову температуру виробу $T_u^p(t_N)$.

При постійності усіх параметрів, що обумовлюють тепловий баланс автоклава, розрахункова температура виробу $T_u^p(t_N)$ дорівнюватиме заданій температурі $T_u(t_N)$. При зміні умов балансу теплоти спостерігається поява нев'язки:

$$\Delta T(t_N) = T_u^p(t_N) - T_u(t_N). \quad (3.39)$$

Поява $\Delta T(t_N)$ пов'язано з тим, що при цих змінних умовах отвердіння коефіцієнти моделі (3.31) визначені з недостатньою точністю. Якщо величина нев'язки перевершуватиме допустиму погрішність, то її необхідно компенсувати. Для цього передбачено алгоритм адаптивного управління [95], який заснований на уточненні коефіцієнта моделі $A(P)$. При адаптивному управлінні коефіцієнт $A(P)$ обчислюють за формулою:

$$A(P)|_{t_{N+1}} = A(P)|_{t_N} + \frac{\Delta T(t_N)}{T_a(t_N)}. \quad (3.40)$$

Суть такого управління полягає в наступному. У пам'ять ПЕВМ вводять графік температури отвердіння виробу і величину допустимого відхилення вимірної температури виробу від заданої $\Delta T_{don}(t_N)$. Роблять обчислення значень коефіцієнтів рівняння (3.35), а значить і температури $T_a(t)$ для k -того автоклава. Якщо управління від ПЕВМ здійснюється одним автоклавом, то $k = 1$.

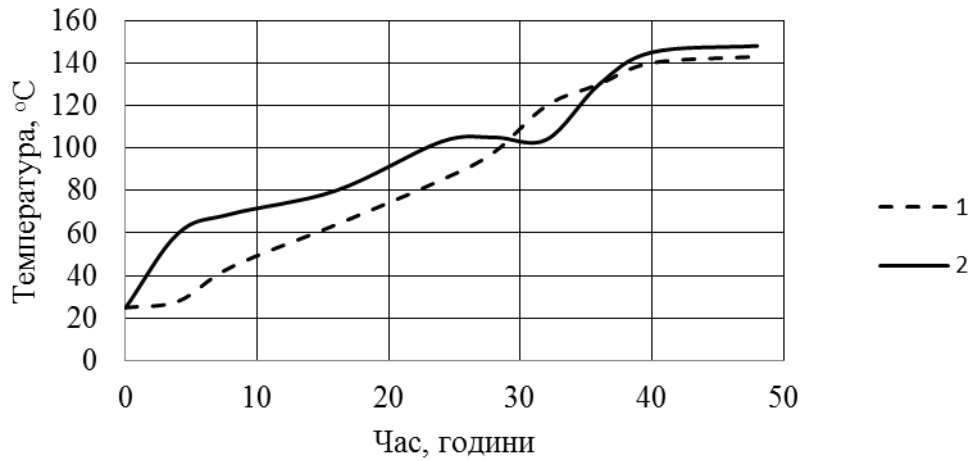
Потім розраховують необхідну потужність $W_a(t)$, яка забезпечує $T_a(t)$. Далі генератор опитування відкриває лінію контролю температури виробу в k -тому автоклаві. Система управління автоклавом здійснює сформований сигнал управління. Далі визначають величину нев'язки $\Delta T_u(t_i)$. Якщо нев'язка перевищує допустиму величину, то роблять адаптивну зміну коефіцієнтів моделі і подальше обчислення температури автоклава і необхідної потужності для наступного відрізка часу. Таким чином, здійснюючи описану процедуру для усіх відрізків часу, будують повний процес управління автоклавним отвердінням.

Практична реалізація управління процесом нагріву заготовки виробу при автоклавному отвердінні, заснована на співвідношеннях (3.29), (3.30), (3.31) і (3.32), представлена у вигляді ТУРБО-ПАСКАЛЬ-програми для ПЕВМ. Початковими даними для проведення практичних розрахунків є:

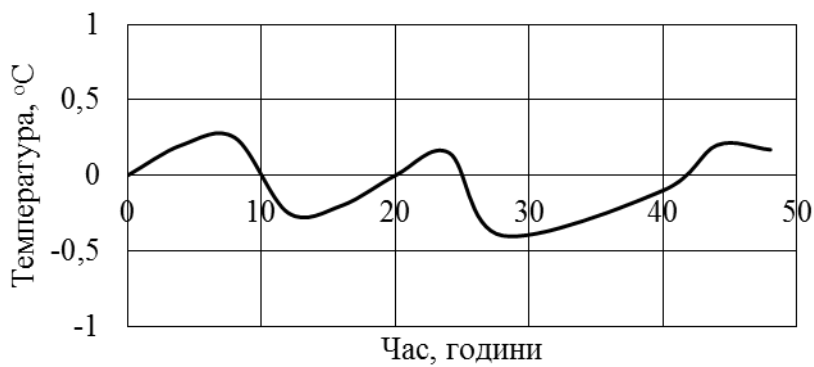
- температура цеху;
- тиск в автоклаві;
- точність завдання температури виробу;
- температура виробу на кожній ділянці;
- число ділянок на графіку нагріву виробів,
- температура автоклава на кожній ділянці;
- тривалість ділянок нагріву;
- коефіцієнти моделі.

Розроблена програма апробована на практичних розрахунках проведених режимів отвердіння штатних виробів. Встановлено, що виходять добрі результати розрахунків для режимів, що не мають значних швидкостей зміни температури за рахунок ручного перерегулювання процесом нагріву.

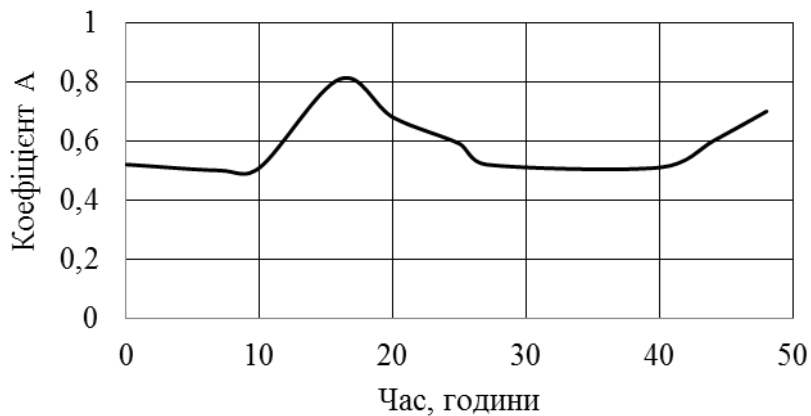
В якості ілюстрації роботи алгоритму представлено дослідні і розрахункові криві зміни температури автоклава і заготовки що отверджується. На цьому ж рисунку представлено відхилення прогнозованої температури автоклава від практично отриманої при отвердінні заготовки. Зміна внутрішніх або зовнішніх чинників, що забезпечують дотримання теплового балансу автоклава, призводить до необхідності корекції моделі шляхом уточнення коефіцієнта A по формулі (3.29). На рисунку 3.10 також представлена крива зміни коефіцієнта A в процесі нагріву автоклава. Слід зауважити, що зміна величини цього коефіцієнта в межах 0,5...0,8 забезпечує відхилення розрахункової температури автоклава від його дослідної величини в межах $\pm 0,5$ К.



а)



б)



в)

Рис. 3.10 Чисельний аналіз моделі отвердіння в автоклаві АП - 20: а) режим отвердіння виробу в автоклаві (1 - заданий графік нагріву виробу; 2 - розрахунковий графік температури автоклава); б) графік відхилень розрахункової температури автоклава від фактичної; в) крива зміни адаптивного коефіцієнта А моделі.

3.8 Дослідження міграції зв'язуючого по товщині стінки заготовки що отверджується

Властивості композиційного матеріалу визначаються співвідношенням волокно - матриця. Тому основне завдання технологічних методів переробки композиційних матеріалів - стабілізація об'ємного вмісту зв'язуючого. При їтвердїнні в автоклавї на заготовку виробу діє температурне поле, зовнїшнїй тиск, вакуумування і сили тяжїння.

Температурне поле на початковому етапї отвердїння переводить зв'язуюче в рїдкоплинний стан, який потїм з часом і подальшим пїдйомом температури переходить в склоподїбний вид.

Вакуумування і зовнїшнїй тиск створюють умови для мїграції рїдкоплинного зв'язуючого по товщинї стїнки заготовки.

Сили тяжїння обумовлюють можливїсть стїкання зв'язуючого з верхнїх точок виробу в нижнї.

Дослїджувати картину перемїщення зв'язуючого в об'їмї заготовки, що отверджується в автоклавї, теоретично достатньо складно. Тому розроблена методика дослїдного визначення неоднорїдностї вмісту зв'язуючого в рїзних точках заготовки.

З цїєю метою їз заготовки виробу вїдїбранї проби матеріалу з рїзних точок, рївномїрно розподїлених по колу, починаючи з нульовї точки - самої нижньої точки при установцї заготовки на отвердїння в автоклав (рис. 3.11). Потїм кожна проба матеріалу їз забезпеченням умов збереження зв'язуючого пошарово розщеплювалася. Для пїдвищення точностї результатїв дослїду останнїй шар розщеплювався на двї половини.

У кожному отриманому шарї визначався дослїдним шляхом вміст зв'язуючого. Для цього навїшування з кожного шару ретельно дробили і потїм просушували при температурї 373 К впродовж однїєї години. У

термостійку склянку поміщали навішування роздрібнюваного композиційного матеріалу в межах одного грама, зважене з точністю ~ 0,0001 г. Навішування заливали 150 мл водним розчином азотної кислоти. Склянку гріли впродовж 2 - 3 годин не доводячи до кипіння розчинника. Після цього доливали воду до початкового рівня і охолоджували. Вміст склянки фільтрували в скляних воронках на фільтрах, які заздалегідь просушувалися при температурі 373 К впродовж двох годин і зважували з точністю 0,0001 г. Фільтр із залишками композиційного матеріалу промивали до повної відсутності у фільтрі кислоти, що перевіряється по лакмусовому паперу. Після цього фільтр із залишками матеріалу сушили у бюксах до постійної маси.

Вміст зв'язуючого визначається по формулі:

$$q_c = \frac{m_1 K - (m_2 - m_0)}{m_1 K}, \quad (3.41)$$

де m_0 – маса досліджуваного навішування;

m_2 – маса фільтру із залишком;

m_1 – маса фільтру без залишку;

$$K = \frac{m_2 - m_0}{m_1}.$$

Розподіл зв'язуючого по товщині стінки (шарам намотаної стрічки) представлено на рисунку 3.11. Початковий вміст зв'язуючого в стрічці складало 40 %.

У точці 1 вміст зв'язуючого по зовнішніх шарах перевищує середнє значення на 80 %.

У іншій нижній точці 2 вміст зв'язуючого по зовнішніх шарах перевищує середнє значення на 11 %.

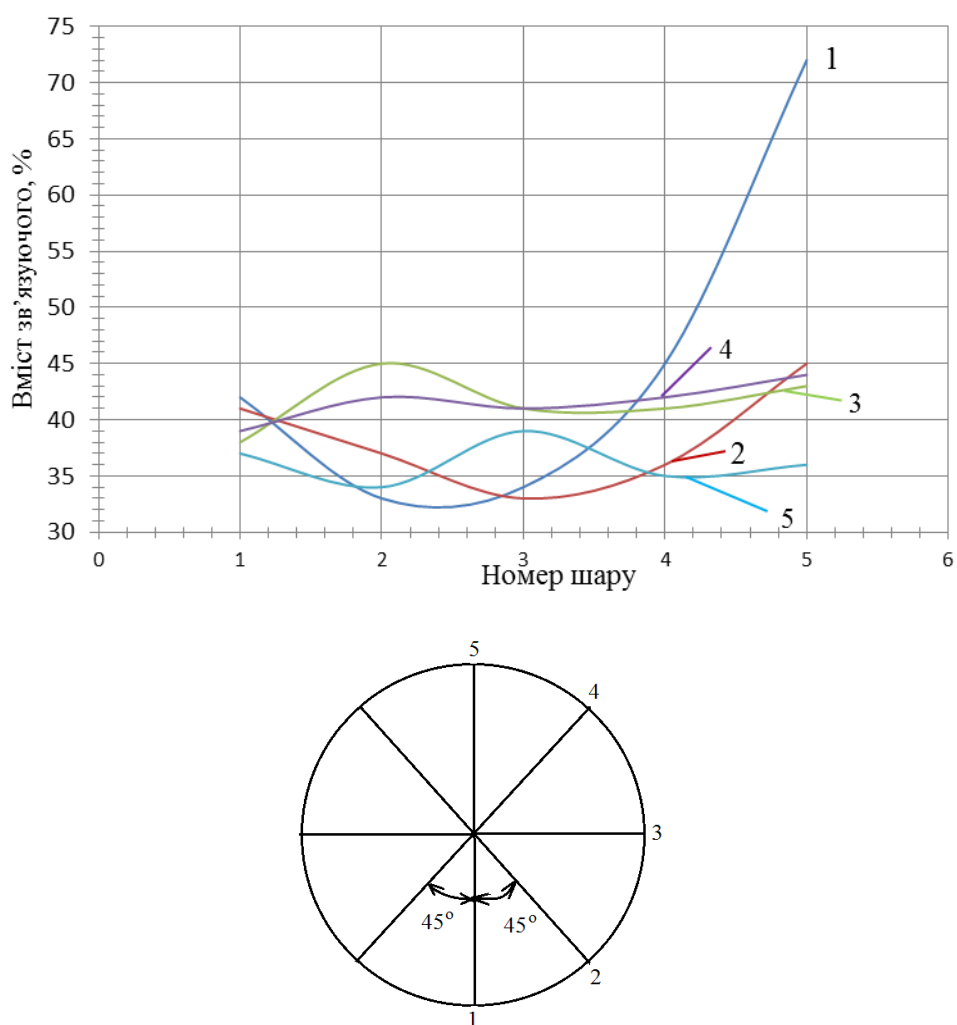


Рис. 3.11 Криві розподілу зв'язуючого по товщині стінки для різних зон заготовки виробу (1 - 5 номер зон на заготовці що отверджується).

Складний вид кривих розподілу вмісту зв'язуючого по товщині стінки в різних точках заготовки виробу пояснюється наявністю наступних чинників:

- наявністю з внутрішньої сторони жорсткої непроникної оправки;
- наявністю із зовнішнього боку пористої технологічної сорочки у вигляді тканого азбесту;
- дією на заготовку температурно-силових чинників (тиску, вакуумування, сили тяжіння, температурного поля).

3.9 Визначення властивостей вуглепластиків що отверджуються

Вуглепластикова заготовка що отвердилась контролювалася за наступними характеристиками, що визначають її якісні параметри:

- щільність заготовки (θ_1), 1240 - 1350 кг/м³;
- вміст матричного матеріалу (θ_2), 35 - 40 %;
- міра отвердіння (θ_3), 94 - 97 %;
- загальний об'єм розшарувань (θ_4), $\leq 25 \cdot 10^{-4}$ см²;
- межа міцності на зрушення (θ_5), $8,2 \pm 0,4$ МПа.

Для кількісної оцінки якісних параметрів заготовок побудована регресійна модель, представлена у виді:

$$\theta_k = B_0^K + \sum_{i=1}^N B_i^K x_i, \quad (3.42)$$

де N – кількість контрольованих технологічних параметрів;

x_i – технологічні параметри;

B_0^K, B_i^K - регресійні коефіцієнти;

K – номер параметра якості.

Кількісні значення параметрів моделі (3.42) представлено в таблиці 3.1.

Для усіх отриманих рівнянь розрахункові значення критерію Фишера F_p не перевищують табличні значення F_T – основна умова адекватності моделі.

Нерівномірний розподіл зв'язуючого по товщині стінки циліндричних вуглепластикових заготовок (рис. 3.11) призводить до розшарувань і формування тріщин.

Таблиця 3.1

Значення регресійних коефіцієнтів

Параметри якості	X_0	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7	Критерій Фішера	
	B_0	B_1	B_2	B_3	B_4	B_5	B_6	B_7	F_p	F_T
θ_1	1,833	0,666	-0,663	0,663	0,634	-0,667	-0,661	0,612	6,584	8,4
θ_2	-7,365	0,144	0,696	-2,825	-7,126	-0,362	0,329	0,643	3,857	5,6
θ_3	86,974	-0,661	0,272	6,153	-1,874	-1,828	0,694	-0,267	1,638	4,3
θ_4	-26969	85,953	126,45	7641,88	1678,33	131,35	-32,669	-145,678	9,324	12,7
θ_5	16,651	0,0211	-0,1186	1,4818	0,3262	-0,1626	-0,0289	0,0466	2,176	6,8

В таблиці 3.1 технологічні параметри мають значення: x_1 – в'язкість зв'язуючого, 70...100 с; x_2 – нанос зв'язуючого, 45 ± 5 %; x_3 – питоме натягнення, 8...12 %; x_4 – залишковий тиск вакуумування $0,005 \pm 0,001$ МПа; x_5 – час витримки, $0,25 \pm 0,03$ год/мм; x_6 – час подачі тиску, 2,5...3,0 год.; x_7 – максимальний тиск в автоклаві, $1,1 \pm 0,1$ МПа.

Характерний вид тріщин представлено на рисунку 3.12.



Рис. 3.12 Макроскопічна тріщина в трьох суміжних шарах (VMH-4 + СФ-010) (x2).

З аналізу тріщини виходить, що недостатній вміст зв'язуючого зумовив появу тріщини по товщині двох шарів.

На рисунку 3.13 представлено локальне відшаровування поверхневого шару вуглепластикової пластини на основі вуглецевої тканини ТГН – 2М.

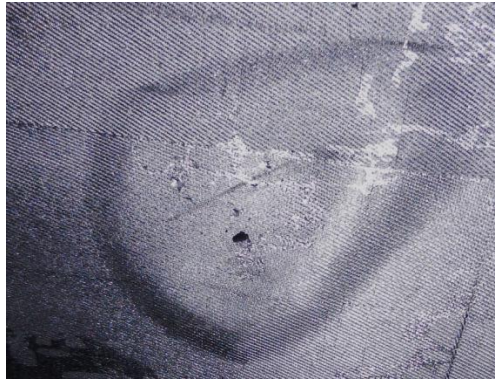


Рис. 3.13 Локальне відшаровування поверхневого шару тканини ТГН-2М.

Таблиця 3.2

Склад циліндричних вуглепластикових заготовок на основі вуглецевих тканин

№ заготовки	Склад композиції, мас. %			
	Матриця СФ-010 + ГМТА	Вуглецева тканина УРАЛ-Т-22	Вуглецева тканина ТГН-2М	Технічний вуглець
1	40	-	40	20
2	39	-	43	18
3	35	-	50	15
4	40	40,3	-	19,7
5	38	42	-	20
6	35	49	-	16
7	36	50	-	14
8	36,8	46	-	17,2
9	30	59	-	11
10	50	-	38	12

Таблиця 3.3

Властивості циліндричних заготовок з вуглепластика із структурою
(см. табл. 3.2)

№ заготовки	ТКЛР, $\cdot 10^5, K^{-1}$	Коефіцієнт теплопровідності, Вт/м·К	Межа міцності, МПа	Різнотовщинність, %
1	7,0	0,87	51	$\pm 8,3$
2	6,4	0,92	54	$\pm 7,4$
3	6,3	0,93	57	$\pm 5,2$
4	6,7	0,87	47	$\pm 9,2$
5	6,8	0,83	53	$\pm 7,9$
6	7,0	0,90	55	$\pm 8,4$
7	7,5	0,84	54	$\pm 7,2$
8	7,0	0,91	50	$\pm 10,3$
9	6,9	0,82	49	$\pm 12,0$
10	7,6	0,76	46	$\pm 11,4$

Таблиця 3.4

Властивості пластин з вуглепластика на основі ТГН-2М і СФ-010

Характеристики	Розміри пластин, мм			
	1100x1100x3	1100x1100x6	1100x1100x10	1100x1100x2
Щільність, г/см ³	1,28 – 1,31	1,26 – 1,30	1,26 – 1,30	1,26 – 1,33
Пористість, %	2,6 – 5,0	2,6 – 5,0	2,4 – 4,9	1,4 – 7,8
Вміст полімеру, %	36,0 – 42,3	35,0 – 41,0	36,0 – 42,0	32,0 – 41,0
Міра отвердіння, %	94 – 98	94 – 97	94 – 97	95 – 97
Площа розшарувань, %	0	0	0	7,0 – 8,5
Межа міцності при зрушенні, МПа	5,4 – 6,8	5,3 – 6,4	5,8 – 7,0	4,0 – 5,7
Межа міцності при вигині, МПа	101 – 127	97 – 118	94 – 116	87 – 116

Межа міцності при вигині пластин завтовшки від 2 до 10 мм знаходиться в одному діапазоні і практично не залежить від товщини (таблиця 3.4). Середнє значення межі міцності на зрушення для пластин з товщиною 10 мм вище за середнє значення для пластин з товщиною 6 мм - на 17 %, а для пластин завтовшки 3 мм – на 26 %.

У таблиці 3.5 представлено механічні властивості вуглепластика на основі вуглецевих волокон ВМН-4 і зв'язуючого СФ-010, отриманого методом намотування під кутом $\pm 30^\circ$, $\pm 45^\circ$ і $\pm 60^\circ$ по відношенню до осі циліндричної заготовки. Для кожного виду вуглепластика визначено межі міцності, модулі пружності і коефіцієнти лінійного термічного розширення в кільцевому і осьовому напрямках.

Таблиця 3.5

Механічні властивості вуглепластика на основі ВМН-4 і СФ-010

Кут армування, °	Напрямок армування	σ_B , МПа	E, ГПа	α , 1/К
30	по осі виробу	30,23±0,4	10,07±0,3	-0,229·10 ⁻³
60	по кільцю виробу	13,97±0,3	4,32±0,13	-0,3426·10 ⁻³
45	по осі	20,79±0,05	5,26±0,05	-0,296·10 ⁻³
45	по кільцю	20,75±0,04	5,26±0,05	-0,296·10 ⁻³
60	по осі	13,90±0,05	4,35±0,16	-0,343·10 ⁻³
30	по кільцю	30,4±0,2	10,17±0,10	-0,128·10 ⁻³

Встановлено (див. таблицю 3.5), що модулі пружності і межі міцності по кільцевому напрямку мають менший розкид значень, чим по осьовому напрямку в межах 15...20 %.

3.10 Дослідження процесу складного навантаження вуглепластикових композиційних матеріалів триботехнічного типу

В процесі роботи триботехнічних з'єднань фрикційні елементи схильні до складного, непропорційного навантаження. При цьому формується деформаційна анізотропія фрикційного багатокомпонентного композиційного елементу і створюються умови його передчасного руйнування. Оцінка мікроструктурної напруги і деформаційної анізотропії стає актуальною проблемою.

Питання складного навантаження детально розглянуто в роботах [230-234]. З аналізу виходить, що при складному навантаженні якнайповніше досліджена поведінка полікристалічних металів і їх сплавів що мають, так і не мають майданчика плинності. Процес складного навантаження композиційних матеріалів досліджено не в повному обсязі [233, 234].

Фрикційні пари працюють в умовах складного, непропорційного навантаження. Для таких пар тертя постійно прикладений контактний тиск, що забезпечує формування сили тертя. Сила тертя при розгоні спрямована у бік напрямку обертання, при гальмуванні - у зворотний бік. При такому режимі роботи фрикційної пари відбувається прискорене руйнування фрикційного елементу, що зазвичай є багатокомпонентним композиційним матеріалом [235].

Складність поведінки композитних матеріалів при навантаженні обумовлена процесом накопичення структурних ушкоджень [90, 235]. При цьому має місце як об'ємне руйнування (утворення порушень суцільності типу пор), так і утворення двомірних дефектів типу мікротріщин. Процес об'ємного руйнування призводить до зміни механічних властивостей композитних матеріалів зі збереженням їх симетрії. Утворення мікротріщин, орієнтованої відносно головної напруги, обумовлює в

загальному випадку не лише зміну механічних властивостей, але і перетворення композиту в тіло з криволінійною анізотропією.

З позицій мікромеханіки багатокомпонентних неоднорідних тіл побудувати методику і алгоритм розрахунку мікроструктурної напруги, рівня накопичених мікроушкоджень і деформаційної анізотропії, обумовлено зміною модулів пружності по просторових координатах в умовах складного навантаження.

Для опису процесу накопичення двох- і тривимірних ушкоджень по аналогії з роботами [90, 91] введемо випадкову тензорну функцію мікроруйнування [235]:

$$\Psi_{ijmn}(\vec{r}, S, \xi) = P_o(\vec{r}, S, \xi) I_{ijmn} + P_{ijmn}(\vec{r}, S, \xi), \quad (3.43)$$

де $P_o(\vec{r}, S, \xi)$ – скалярна випадкова функція, що описує накопичення тривимірних дефектів;

P_{ijmn} – випадкова тензорна функція, що описує накопичення двомірних дефектів;

ξ, S – випадкові тензори мікронапруг і міцності структурних елементів композиту;

I_{ijmn} – одиничний тензор четвертого рангу.

Компоненти випадкової тензорної функції (3.43) однозначно визначаються розподілом мікронапруг і тензором міцності структурних елементів. У загальному випадку навантаження, коли головні осі симетрії структурних елементів не співпадають з напрямками головної напруги, тензор Ψ_{ijmn} не симетричний і його компонентами є 36 випадкових функцій. У ряді окремих випадків симетрія функції (3.43) збільшується. Так, наприклад, для композитів з ізотропними компонентами справедливі умови симетрії:

$$\Psi_{ijmn} = \Psi_{nmij} = \Psi_{jimn} = \Psi_{ijnm} = \Psi_{nmij} = \Psi_{nmji}. \quad (3.44)$$

Пружні властивості багатокомпонентних композитів з урахуванням руйнування структури описуються моделлю статичної суміші:

$$\theta_{ijmn} = \sum_{K=1}^N \theta_{ij\alpha\beta}^K \left(I_{\alpha\beta mn} - \Psi_{\alpha\beta mn}^K(\vec{r}, S, \xi) \right) \lambda^K(\vec{r}), \quad (3.45)$$

де θ_{ijmn}^K , Ψ_{ijmn}^K – випадкові тензори модулів пружності і руйнування компонента K ;

$\lambda^K(\vec{r})$ – індикаторна функція;

N – число компонентів в композиті.

Із співвідношення (3.45) виходять важливі уявлення, що розкривають сенс деформаційної анізотропії пружних властивостей композитів. Якщо всі θ_{ijmn}^K ізотропні, а зовнішнє навантаження забезпечує деяким функціям Ψ_{ijmn}^K три площини симетрії, то композит відповідатиме ортотропному пружному тілу. Якщо зовнішнє навантаження забезпечує деяким функціям Ψ_{ijmn}^K одну площину симетрії, то композит відповідатиме транстропному тілу.

Принципово можливим видається випадок, коли система зовнішніх сил забезпечить таке формування функцій Ψ_{ijmn}^K , які перетворять анізотропні матеріали в ізотропні.

Для визначення компонентів випадкових тензорних функцій мікроруйнування і статистичних параметрів мікронапруг і мікрдеформацій ставиться статистичне крайове завдання мікромеханіки композитів, пов'язане на процесах деформації і руйнування:

$$\xi_{i\alpha,\alpha} = 0;$$

$$\xi_{ij} = \sum_{K=1}^N \theta_{ij\alpha\beta}^K (I_{\alpha\beta\gamma\delta} - \Psi_{\alpha\beta\gamma\delta}^K) \chi^K \varepsilon_{\gamma\delta} \quad (3.46)$$

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} (\chi_{i,j} + \chi_{j,i});$$

$$\chi_i|_{\tilde{A}} = \chi_i^{\tilde{A}},$$

де $\chi_i, \chi_i^{\tilde{A}}$ – вектор випадкових переміщень в об'ємі тіла і на його межі;
 ε_{ij} – тензор випадкових мікродеформацій.

Крайове завдання (3.46) з використанням функції Гріна $G_{ij}(\vec{r}, \vec{r}')$ наводиться до системи інтегро-дифференціальних рівнянь:

$$\overset{o}{\chi}_{i,j} = \int_V G_{i\alpha,j}(\vec{r}, \vec{r}') \overset{o}{\chi}'_{\alpha\beta,\beta}(\vec{r}') dV', \quad (3.47)$$

де $\langle \dots \rangle$ – оператор статистичного усереднювання

$$P_{ij} = \theta_{ij\alpha\beta} \langle \chi_{\alpha,\beta} \rangle + \overset{o}{\theta}_{ij\alpha\beta} \overset{o}{\chi}_{\alpha,\beta} - \theta_{ij\alpha\beta} \Psi_{\alpha\beta\gamma\delta} \chi_{\gamma,\delta} + \langle \theta_{ij\alpha\beta} \rangle \langle \Psi_{\alpha\beta\gamma\delta} \rangle \chi_{\gamma,\delta} + \left\langle \overset{o}{\theta}_{ij\alpha\beta} \overset{o}{\Psi}_{\alpha\beta\gamma\delta} \right\rangle \overset{o}{\chi}_{\gamma,\delta}$$

$$\overset{o}{\theta}_{ijmn} = \theta_{ijmn} - \langle \theta_{ijmn} \rangle.$$

Рішення (3.47) в припущенні статистичної незалежності Ψ і θ з урахуванням тільки середніх значень Ψ , можна записати у виді:

$$\chi_{i,j}^o = \left[\sum_{l=0}^{\infty} \langle \theta_{ij\alpha\beta} \rangle \left(I_{\alpha\beta\gamma\delta} + \langle \Psi_{\alpha\beta\gamma\delta} \rangle \right) \sum_{K=1}^{l+1} \rho_{\gamma\omega\varphi,\delta}^K + \theta_{ij\alpha\beta}^o \langle \Psi_{\alpha\beta\omega\varphi} \rangle \right] \varepsilon_{\omega\varphi}; \quad (3.48)$$

$$\rho_{imn,j}^1 = \int_V G_{i\alpha,j} \theta^o_{\alpha\beta mn, \beta_{K-1}} dV';$$

$$\rho_{imn,j}^K = \int_V G_{i\alpha,j} \left(\theta^o_{\alpha\beta\gamma\delta} \rho_{\gamma mn,\delta} \right)_{,\beta'} dV'.$$

Отже, рішення (3.48) дозволяє визначити моментні функції розподілу мікрое деформації, мікронапруг і середні значення функції мікроруйнування.

Макроскопічне руйнування композитних матеріалів описується макроскопічними функціями руйнування Ψ_{ijmn}^I , які визначаються об'ємним усереднюванням функцій мікроруйнування:

$$\Psi_{ijmn}^I = \frac{1}{\Delta^IV} \int_{\Delta^IV} \psi_{ijmn}(\vec{r}, S, \xi) d^IV, \quad (3.49)$$

де Δ^IV – елемент структури композиту першого порядку малості.

При цьому макроскопічне руйнування настає при порушенні нерівності [91]:

$$\Psi_{ijmn}^I - C_{ijmn}^{\omega} \leq 0, \quad (3.50)$$

де C_{ijmn}^{ω} – тензор критичних значень функції макроруйнування.

Для макроскопічно ізотропного композиту тензор C_{ijmn}^ω визначається співвідношенням [91]:

$$C_{ijmn}^\omega = C_1^\omega \delta_{ij} \delta_{mn} + C_2^\omega (\delta_{im} \delta_{jn} + \delta_{in} \delta_{jm}). \quad (3.51)$$

Постійні C_1^ω і C_2^ω знаходяться з дослідів на одновісне розтягування і чисте зрушення:

$$C_1^\omega = [l \cdot m \cdot \dot{a}_{11}^B - \sigma_{11}^B (l + m)] / 3l \cdot m, \quad (3.52)$$

$$C_2^\omega = [m \cdot \dot{a}_{12}^B - \sigma_{12}^B] / 2m,$$

де l і m – постійні Ламе;

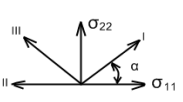
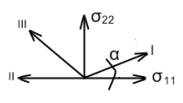
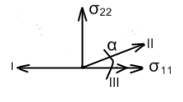
$\dot{a}_{11}^B, \sigma_{11}^B, \dot{a}_{12}^B, \sigma_{12}^B$ – граничні макроскопічні деформації і напруга при розтягуванні і зрушенні відповідно.

Для реалізації запропонованого підходу розроблена Паскаль - програма. Програма дозволяє здійснювати розрахунки при деформації шаруватих анізотропних композиційних матеріалів при плоскому напруженому стані, траєкторія навантаження яких у фазовому просторі головних деформацій може бути апроксимована багатоланковою ламаною лінією.

Для оцінки точності розробленого алгоритму проведено тестові розрахунки, порівнянні з дослідними даними роботи [232]. Результати тестових розрахунків представлено в таблиці 3.6.

Таблиця 3.6

Порівняння розрахункових і дослідних значень напруги для волокнистих композитів з армуванням $\pm 45^\circ$ (10^{-1} МПА)

Шлях навантаження	Вид даних	1 етап			2 етап			3 етап		
		α	σ_{11}	σ_{22}	α	σ_{11}	σ_{22}	α	σ_{11}	σ_{22}
	Розрахунок	63	8,97	16,80	180	-5,69	0	111	1,39	4,95
	Дослід	63	9,91	19,86	180	-6,50	0	112	2,28	5,76
	Розрахунок	45	12,50	12,50	180	-6,18	0	91	0,04	6,72
	Дослід	45	14,81	14,78	180	-7,04	0	91	0,11	7,74
	Розрахунок	180	-7,09	0	28	17,39	9,47	0	7,09	0
	Дослід	180	-8,05	0	28	20,02	10,84	0	8,03	0

З таблиці 3.6 витікає, що максимальне відхилення розрахункових значень від дослідних складає 18%.

Розроблений підхід апробовано при розрахунку напружено-деформованого стану двокомпонентних вуглепластикових композиційних матеріалів. Вуглецева стрічка на основі ВМН-4 орієнтована під кутом $\pm 30^\circ$ до координати x_1 . Траєкторії навантаження композиту задано багатоланковими ламаними лініями. Траєкторії навантаження у фазовому просторі деформацій мають загальні точки.

Одна траєкторія показана суцільною лінією, інша - штриховою.

Міра анізотропії оцінювалася по формулі:

$$\beta = \frac{E_1}{E_2}, \quad (3.53)$$

де E_1 і E_2 модулі пружності по осі x_1 і x_2 .

Початкова міра анізотропії волокнистого композиту $\beta_o = 1,303$.

Результати розрахунків представлено на рисунку 3.14.

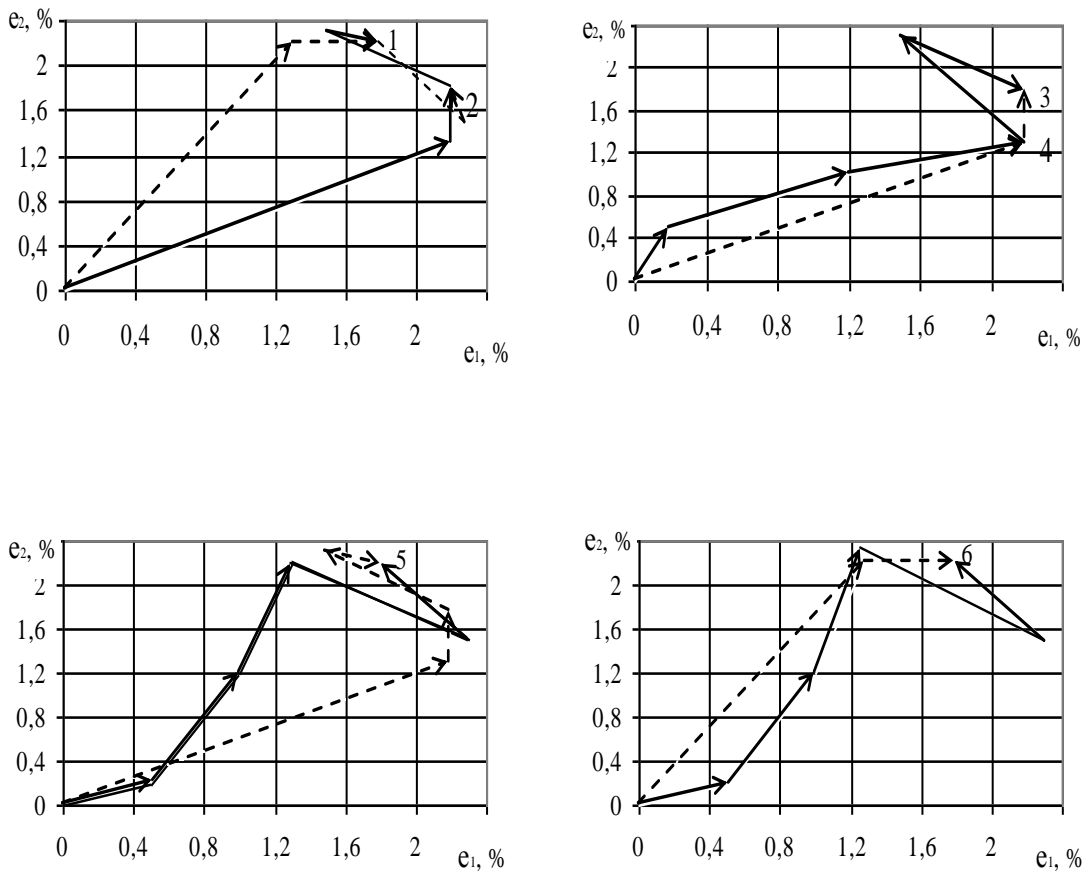


Рис. 3.14 Залежність головної напруги і пружної анізотропії вуглепластика (ВМН-4 и СФ-010) від траєкторії деформації у фазовому просторі головних деформацій $\epsilon_1 - \epsilon_2$.

Величини формованої напруги і міри анізотропії в композиті представлені числовими значеннями в таблиці 3.7.

Розроблений підхід з позицій статистичної мікромеханіки композитів дозволяє описувати механічну поведінку шаруватих композиційних матеріалів при складному непропорційному навантаженні. Розрахунково-експериментальним шляхом встановлена точність запропонованого підходу.

Таблиця 3.7

Головна напруга і міра анізотропії для точок на рисунку 3.14.

№ точки	Для суцільної лінії			Для штрихової лінії		
	σ_1	σ_2	β	σ_1	σ_2	β
1	56,52	37,87	1,880	57,33	39,14	1,758
2	68,85	31,80	1,847	70,31	33,10	1,797
3	68,22	30,37	1,838	67,13	29,81	1,847
4	69,48	23,27	1,765	68,28	22,12	1,823
5	56,52	37,87	1,880	55,39	36,78	1,840
6	55,39	36,78	1,840	57,33	39,14	1,798

З аналізу розрахункових таблиць 3.7 витікає, що міра анізотропії збільшується з початкового значення 1,303 до значень 1,797...1,880. Таку зміну міри анізотропії необхідно враховувати при розробці вузлів гальмування.

3.11 Вдосконалення структури та властивостей антифрикційних композиційних матеріалів

3.11.1 Антифрикційні вуглепластики

Методика прогнозування коефіцієнтів тертя викладена в розділі 2 і апробована на прикладах антифрикційних композиційних матеріалів на основі вуглецевих волокнистих матеріалів. Структурно-компонентний склад дев'яти серій матеріалів представлено в таблиці 3.8 [220].

Компонентний склад вуглепластиків антифрикційного
призначення (% вагових)

Серія зразків	ВМН-4	ВМВ	ТГН-2	СФ-010	ГМТА	ТРГ
1	44			40	3,5	12,5
2	47			44	4,5	4,5
3	49			44	4,5	2,5
4		44		40	3,5	12,5
5		47		44	4,5	4,5
6		49		44	4,5	2,5
7			44	40	3,5	12,5
8			47	44	4,5	4,5
9			49	44	4,5	2,5

У всіх серіях композитів вводиться спеціальний компонент - терморозширений графіт (ТРГ), який значно посилює самозмащуючі властивості розглянутих матеріалів.

Для серій композитів, представлених в таблиці 3.8 механічні характеристики приведено в таблиці 3.9, а триботехнічні характеристики в таблиці 3.10. Розрахунок триботехнічних характеристик проведено за методикою розділу 2, п.2.5.

Таблиця 3.9

Механічні характеристики вуглепластиків (табл. 3.8)

Серія зразків	Межа міцності, МПа		Модуль пружності, ГПа	Щільність г/см ³	Пористість, %
	стискування	вигин,			
1	2	3	4	5	6
1	198	100	15	1,57	0,16
2	128	125	13	1,59	0,27
3	108	132	11	1,61	0,20

Продовження табл. 3.9

1	2	3	4	5	6
4	92	49	13	1,51	0,31
5	95	79	11	1,42	0,44
6	138	93	8	1,44	0,53
7	84	70	14	1,37	3,69
8	90	77	11	1,39	1,23
9	101	92	9	1,36	1,89

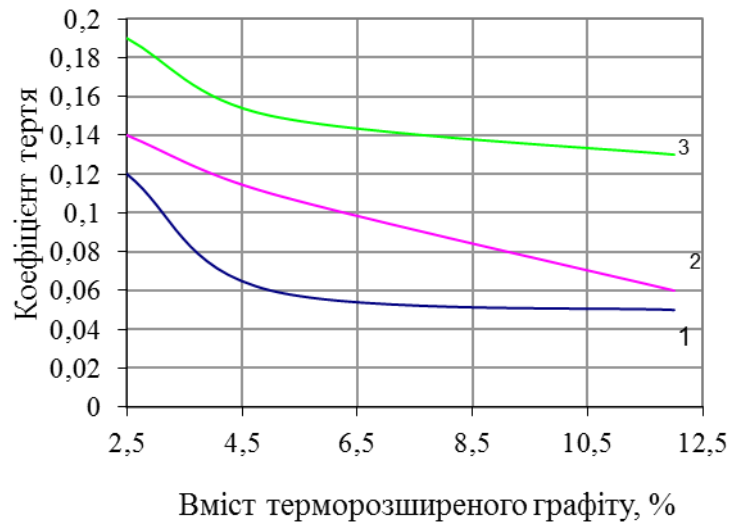
Таблиця 3.10

Триботехнічні характеристики вуглепластиків (табл. 3.8)

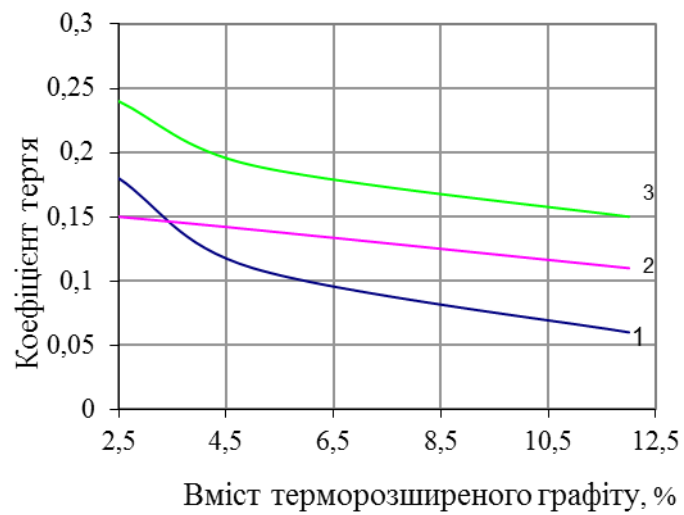
Серія зразків	Коефіцієнт тертя				Знос	
	323 К		373 К		масовий, г/см ² ·м	лінійний 10 ⁵ , мм/м
	дослід	розрах унок	дослід	розрах унок		
1	0,05	0,04	0,06	0,07	1,23	0,77
2	0,06	0,07	0,11	0,10	1,62	1,02
3	0,12	0,12	0,18	0,19	3,49	2,22
4	0,06	0,07	0,11	0,11	2,34	1,60
5	0,11	0,12	0,14	0,16	5,15	3,61
6	0,14	0,13	0,15	0,17	10,32	7,18
7	0,13	0,12	0,15	0,14	2,42	1,75
8	0,15	0,14	0,19	0,18	5,15	3,65
9	0,19	0,21	0,19	0,20	11,90	8,37

Дослідні значення триботехнічних характеристик визначалися на машині тертя СМТ - 1 по системі диск - колодка (см. п. 2.5).

На рисунках 3.15 і 3.16 представлена залежність коефіцієнтів тертя і інтенсивностей зносу вуглепластиків від вмісту в них ТРГ.



а)



б)

Рис. 3.15 Вплив терморозширеного графіту на коефіцієнти тертя вуглепластиків : а) - при температурі 323 К; б) – при температурі 373 К, 1 – на основі ВМН – 4, 2 – на основі ВМВ, 3 – на основі ТГН – 2.

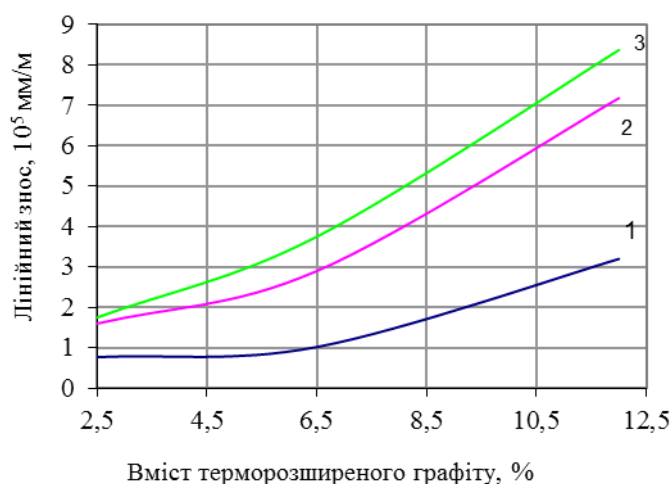


Рис. 3.16 Вплив терморозширеного графіту на інтенсивність зносу вуглепластиків: 1 - на основі ВМН - 4, 2 - на основі ВМВ, 3 - на основі ТГН – 2.

З аналізу даних рис. 3.15 і рис. 3.16 витікає, що збільшення вмісту ТРГ до 12,5 % знижує коефіцієнти тертя вуглепластика до 3 разів, а інтенсивність зносу збільшується в 2,9 разу.

3.11.2 Розробка вуглець-фторопластових композиційних матеріалів

Матеріали на основі фторопластів знаходять широке застосування у вузлах тертя, працюючих в умовах низьких значень коефіцієнтів тертя [225 - 228]. Вдосконалення функціональних властивостей таких матеріалів пов'язане з модифікацією структури методом введення армуючих волокнистих і дисперсних наповнювачів.

Одним з перспективних композитних матеріалів є вуглецьфторопластовий матеріал (ВФМ) на основі вуглецевих волокон і фторопластової матриці. ВФМ мають ряд властивостей, переважних для їх використання в підшипниках ковзання, торцевих ущільненнях, транспортерних валяннях, хірургічних імплантатах і т.п [236].

Технологія отримання вуглець - фторопластових матеріалів (ВФМ) припускає отримання препрега шляхом просочення армуючих наповнювачів водною суспензією фторопласту з подальшим процесом сушки, гарячого пресування при температурі 523...553 К і питомому тиску 80...100 МПа.

Склад ВФМ представлено в таблиці 3.11.

Таблиця 3.11

Вуглецьфторопластові композити

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

Вміст фторопласту Ф4 в УФМ - 2 вище, ніж в УФМ - 1 пояснюється більшою пористістю структури тканини ТГН - 2 відносно джгута вуглецевих волокон ВМН-4.

До експлуатаційних властивостей ВФМ відносяться щільність, коефіцієнти тертя, знос і характеристики міцності в умовах дії агресивних середовищ.

Триботехнічні характеристики ВФМ представлено в таблиці 3.12. Розрахунок проведено за методикою, представленою в розділі 2.

Триботехнічні властивості вуглець - фторопластових композитів

Марка	Швидкість ковзання, м/с	Питомий тиск, МПа	Коефіцієнт тертя		Знос, мкм/км
			Дослід	Розрахунок	
УФМ – 1	2,80	5,70	0,09	0,083	5,80
	8,40	3,20	0,06	0,064	4,60
УФМ – 2	2,80	5,20	0,09	0,087	4,90
	8,40	3,00	0,05	0,06	4,10

Дослідні значення коефіцієнтів тертя визначено за схемою диск-колодка, розрахункові значення отримано по методу, представленою в розділі 2 п. 2.5.

Найбільш близький за структурним складом є вуглецьфторопласт «Флубон» (ТУ 301-05-16), яких отримано на основі фторопласту Ф4 армованого вуглецевими волокнами в об'ємі 15...20 %. «Флубон» має коефіцієнти тертя в межах 0,06...0,34 залежно від величини контактного тиску. Для помірних навантажень коефіцієнт тертя складає 0,06...0,32, для граничних 0,15...0,34.

Розроблений матеріал УФМ - 1 і УФМ - 2 містить вуглецевих волокон 68...72 %. У зв'язку з цим максимальні значення коефіцієнтів тертя не перевищують 0,09.

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

В якості прикладу в таблиці 3.13 представлені значення міцності на стискування ВФМ після витримки 1300 і 2200 годин в 50% розчині азотної кислоти при кімнатній температурі.

Міцність композиту на стискування після витримки в HNO_3 з
концентрацією 50%, МПа

Матеріал	Напрямок випробування	0 годин	1300 годин	2200 годин
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

Фактичне зниження межі міцності на стискування за час випробувань не перевищує 2,9 %.

Найбільш характерною властивістю цих матеріалів є висока хемостійкість. Оцінку дії кислих і лужних середовищ на ВФМ оцінювали по зміні відносної маси (Dm/m_0) цього матеріалу в концентрованих азотній, соляній і сірчаній кислотах, а також в 55 %-му розчині лугу при нормальній температурі.

На рисунку 3.16 представлено криві зміни маси ВФМ протягом 2000 годин в 50 % водних розчинах HNO_3 , HCl , H_2SO_4 .

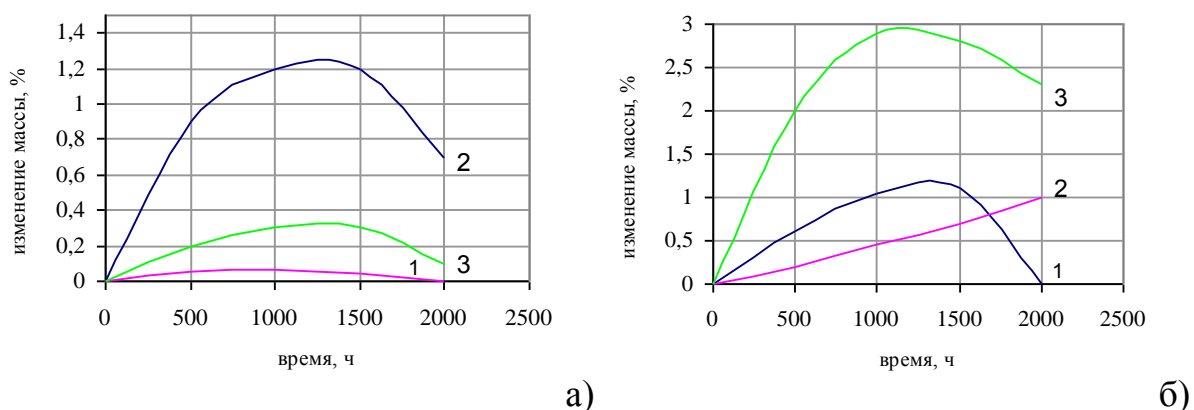


Рис. 3.16 Зміна маси ВФМ при дії агресивних середовищ а) – УФМ – 1; б) – УФМ – 2; 1 – HNO_3 ; 2 – HCl ; 3 – H_2SO_4 .

Як видно з кривих, представлених на рисунку 3.16, зміна маси ВФМ має екстремальний характер. Впродовж витримки до 1200...1300 годин відбувається зниження маси зразків ВФМ, а при подальшій витримці відбувається набрякання зі збільшенням маси.

Встановлено, що дія кислот і лугів робить різний вплив на хемостійкість ВФМ. Так, при витримці в кислотах на протязі $t = 1300$ годин зафіксовано збільшення маси цього матеріалу за рахунок структурного набрякання, а при подальшій витримці її величина частково знижується із-за поверхневого розчинення. При витримці в розчині лугу на протязі 2200 годин спостерігається рівномірне збільшення маси ВФМ.

Як видно з таблиці 3.12, зафіксовані практично однакові значення коефіцієнта тертя для матеріалів УФМ-1 і УФМ-2 при одній і тій же швидкості ковзання і незначній відмінності величини питомого навантаження. Значення коефіцієнта тертя істотно знижується зі збільшенням швидкості ковзання і зниженням величини питомого навантаження. Величина зносу більшою мірою залежить від швидкості ковзання: при зростанні швидкості ковзання знос дещо збільшується.

Залежність властивостей міцності матеріалів УФМ-1 і УФМ-2 від часу в умовах дії агресивних середовищ (таблиця 3.13) має убуваючий характер, при цьому значення показника міцності на стискування в поперечному перерізі зразків в 2,5...2,9 рази вище, ніж в їх подовжньому напрямі.

Відомі вуглецьвмісні антифрикційні матеріали, вживані у вузлах сухого тертя, мають значення коефіцієнтів тертя в межах 0,12...0,32 і величину зносу - від 0,20 до 0,90 мкм/м [221]. Зіставлення експлуатаційних властивостей вуглецьвмісних антифрикційних матеріалів і матеріалів УФМ-1 і УФМ-2 показує, що останні мають прийнятніші характеристики (таблиця 3.12), особливо в умовах дії агресивних середовищ (рис. 3.16).

Висока хемостійкість і допустима (до 523 К) робоча температура ВФМ обумовлює можливість їх використання у вузлах і облаштуваннях

хімічного і металургійного виробництва. Так, наприклад, труби з цього матеріалу рекомендується застосовувати в якості масопроводів для передачі гарячих агресивних середовищ, форсунки - використовувати для барботажу перегрітою парою сірчаної кислоти у ваннах для поверхневої обробки листового прокату і так далі.

Сумісність компонентів ВФМ (вуглецевих волокон і фторопласту) з біологічними тканинами і високі механічні властивості представляють можливість виготовлення на їх основі імплантів для хірургічної медицини.

3.12 Вдосконалення структури та властивостей фрикційних композиційних матеріалів

Відома рецептура фрикційних матеріалів для гальмівних колодок легкових автомобілів ефективно працює в умовах сухого тертя (рис. 3.17).

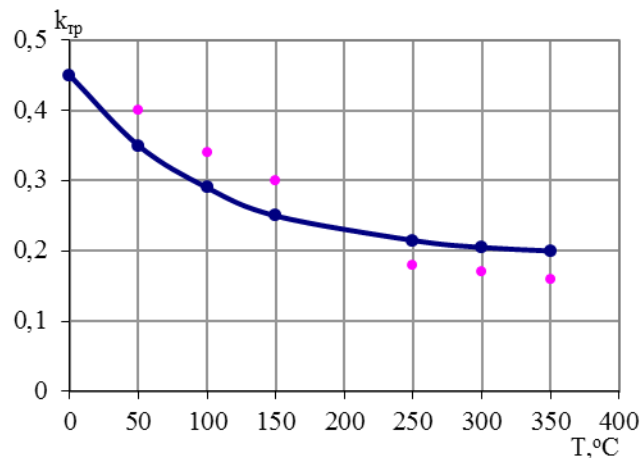


Рис. 3.17 Залежність коефіцієнта тертя від температури в зоні ковзання (-розрахунок, ● дослід)

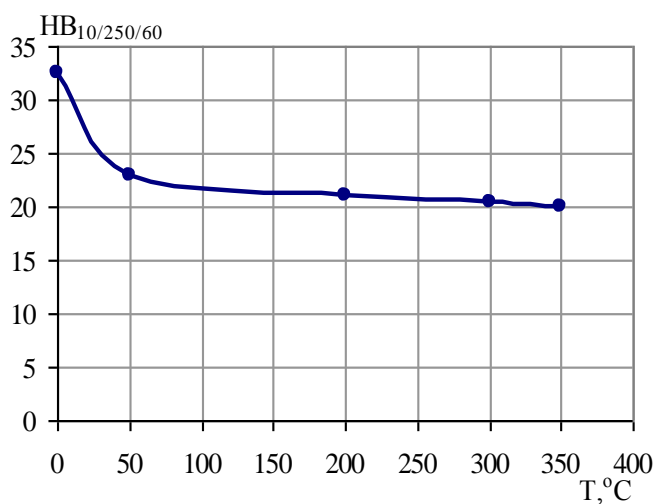


Рис. 3.18 Залежність твердості по Бріннелю від температури (отримана під навантаженням 2500 Н кулькою $D = 10$ мм, протягом 60 с).

В умовах вологої поверхні коефіцієнти тертя знижуються і ефективність застосування гальмівних колодок падає (рис. 3.19).

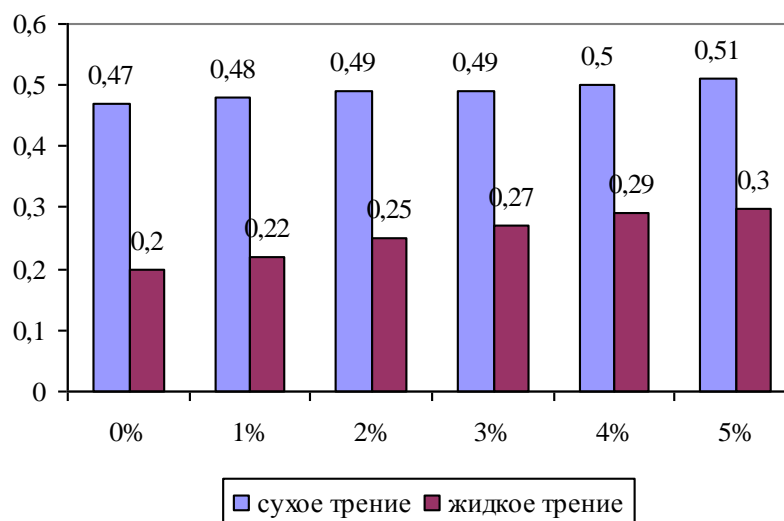


Рис. 3.19 Залежності рідинного тертя в умовах води від вмісту препрега.

Для підвищення ефективності гальмування в умовах вологого середовища до складу композиційного матеріалу вводяться препрег на

основі мікропорошку технічної гуми і рідкого фенолоформальдегідного зв'язуючого. Рідке зв'язуюче містить у вагових відсотках: смола СФ – 010 – 40 %; отверджувач ГМТА (гексаметилентетрамін) – 4 %; етиловий спирт – 56 %.

Зі збільшенням вмісту препрега підвищується коефіцієнт тертя в умовах вологого середовища з 0,2 до 0,3.

Крім того, в умовах сухого тертя введення в рецептуру препрегу до 5% підвищує коефіцієнт тертя з 0,47 до 0,5% (рис. 3.19, 3.21).

Введення в рецептуру гальмівних колодок препрега призводить до зниження твердості матеріалу. На рисунку 3.20 представлена відносна зміна твердості матеріалу колодок від вмісту препрега. Введення препрега до 7 % знижує твердість матеріалу до 70 %. Максимально допустиме зниження твердості матеріалу складає 80 %. У зв'язку з цим, вміст препрега має бути обмежений значенням в 4 %.

Таблиця 3.14

Властивості і вміст компонентів в пресмасі

№	Компонент	Масова доля < λ_i >	k_i	$E_i, \text{ГПа}$
1	Смола СФ – 342	13	0,08-0,10	3,14
2	Каучук СКН – 26М	3	0,35-0,40	0,6
3	Азбест хризолітовий	40	0,40-0,45	172
4	Концентрат баритовий	16	0,27-0,34	8,1
5	Глинозем	10	0,23-0,34	323
6	Порошок мідний	10	0,12-0,14	245
7	Графіт	1	0,06-0,08	8,5
8	Бронзова стружка	5	0,08-0,10	268
9	Технічна гума	2	0,41-0,46	0,8

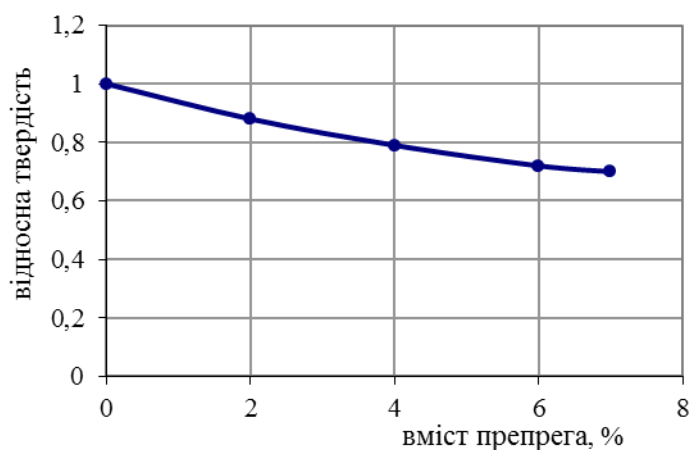


Рис. 3.20 Залежність відносної твердості матеріалу колодки від вмісту препрега (мікропорошок технічної гуми + СФ - 010)

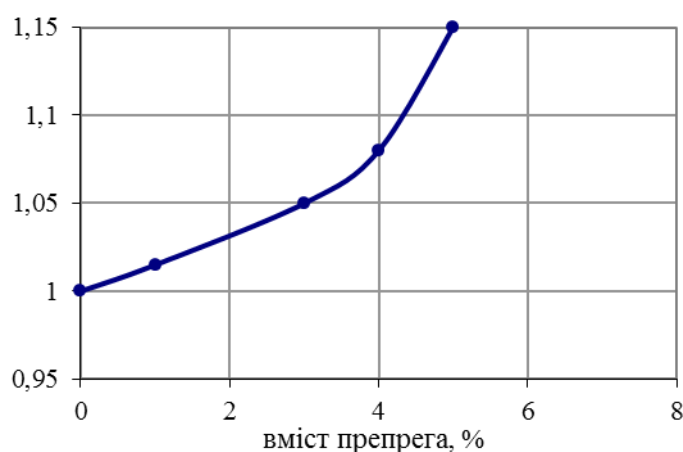
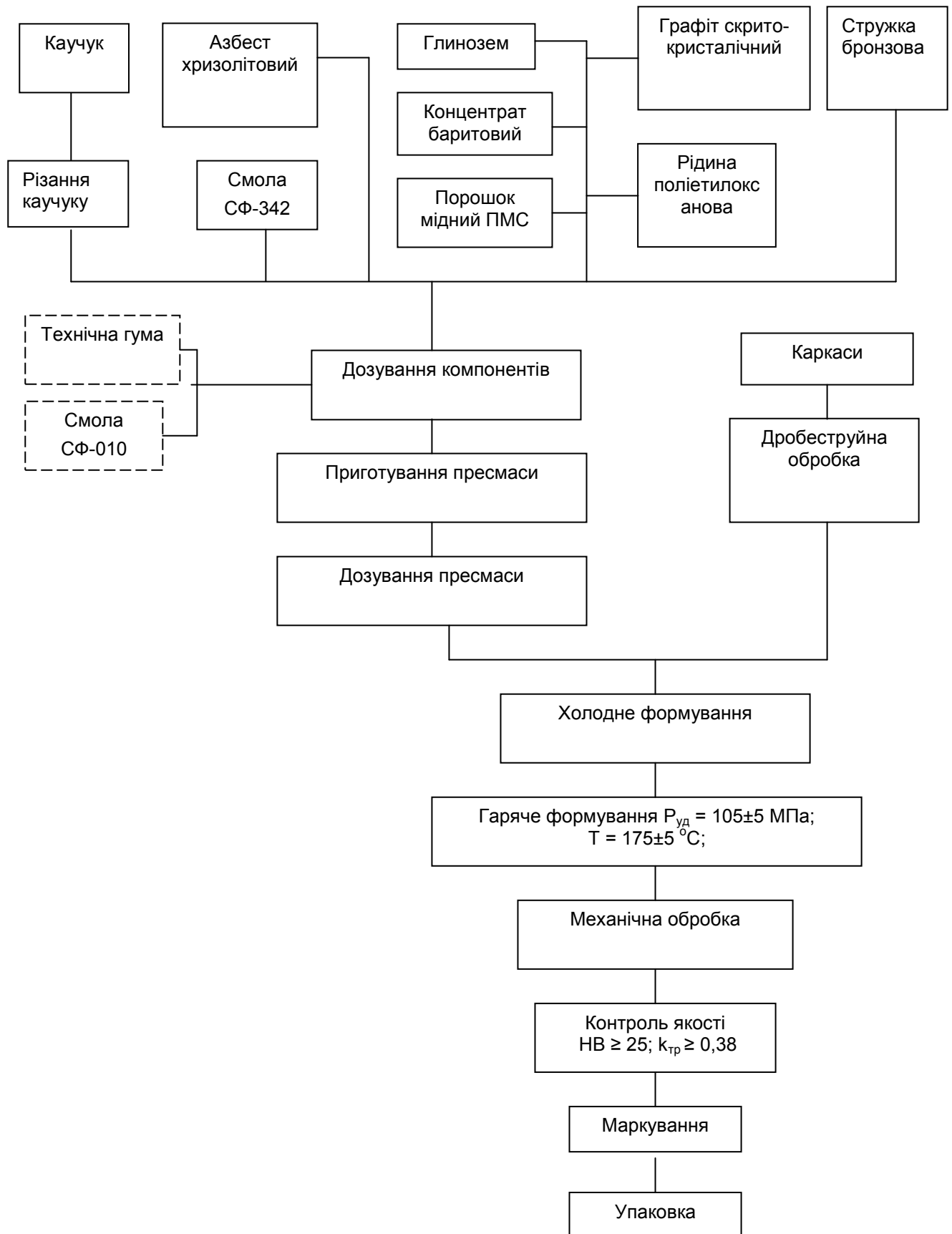


Рис. 3.21 Залежність відносного коефіцієнта тертя матеріалу колодок від вмісту препрега

Загальна технологічна схема включає підготовку початкових матеріалів. Дозування початкових матеріалів, приготування пресмаси, шляхом змішення в гумозмішувачі.

Технологічна схема виробництва колодок для дискового гальма автомобіля



Холодне формування в спеціальних багатомісних пресформах. Холодне формування скорочує цикл гарячого пресування і забезпечує енергетичну ефективність. Механічна обробка забезпечує необхідну товщину гальмівних колодок. Контроль якості полягає в контролі твердості і коефіцієнтів тертя.

Висновки до розділу 3

1. Проведено дослідження по впливу на в'язкість зв'язуючого температури і вмісту розчинника. На основі досліджень розроблена технологія підготовки зв'язуючого, яка реалізує оперативний механізм забезпечення в'язкості в межах 70...100 сек по ВЗ-246 без багатократного лабораторного контролю.

2. Розроблено і експериментально перевірено оперативні механізми контролю міри отвердіння по зміні маси зв'язуючого що отверджується, за величиною теплового ефекту процесу отвердіння і по зміні динамічного модуля пружності. Усі запропоновані механізми забезпечують точність визначення міри отвердіння не гірше 3...5 %.

3. Розроблена методика адаптаційного методу управління температурно-часовим режимом процесу отвердіння заготовок з вуглепластиків в автоклавах аеродинамічного нагріву. Методика враховує передісторію нагріву, теплові інерційні характеристики як автоклава, так і системи оснащення - заготовка що отверджується. Запропонована методика забезпечує технологічну точність температурно-часового режиму в об'ємі заготовки, повністю усуває можливість появи дефектів у вигляді розшарувань, утворення тріщин в об'ємі зв'язуючого, появи зон пористості і нерівномірного розподілу матриці.

4. Розроблена структура і технологія отримання вуглепластика на основі вуглецевих волокнистих наповнювачів, терморозширеного графіту

і фенолоформальдегідного зв'язуючого. Встановлено вплив вмісту у вуглепластиці терморозширеного графіту на коефіцієнти тертя і інтенсивність зносу. Збільшення вмісту ТРГ з 5% до 12,5% знижує коефіцієнти тертя до 2,5 разів, інтенсивність зносу до 3 разів.

5. Розроблена технологія вуглець - фторопластових композиційних матеріалів на основі фторопласту Ф4, вуглецевих волокон ВМН-4 і вуглецевої тканини ТГН-2М з вмістом наповнювача до 72 %. Експериментально встановлен діапазон зносу в межах 4,10...5,80 мкм/км. Проведено дослідження хемостійкості. Встановлено, що втрата маси протягом 1000...1200 годин в сірчаній кислоті не перевищує 3%, азотній, - 1,2%, соляній – 1,3%.

6. Вдосконалена технологічна схема виготовлення гальмівних колодок дискового гальма автомобілів ВАЗ. Введення додаткового компонента підвищує коефіцієнти тертя в умовах рідинного тертя з 0,20 до 0,30. Запропоноване рішення підвищує ефективність гальмування і знижує ризик дорожньо-транспортних подій в умовах підвищеної вологості.

7. Розроблена методика і проведено розрахунки напружено-деформованого стану і деформаційної анізотропії в умовах складного непропорційного навантаження, характерного для вузлів тертя в умовах розгону і гальмування. Максимальне відхилення розрахункових значень напруги від експериментальних не перевищує 18%. При різних схемах деформації у фазовому просторі деформацій міра анізотропії композиційного матеріалу змінювалася від величини 1,303 до 1,880.

РОЗДІЛ 4

СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ КАРБОНІЗОВАНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

4.1 Розробка моделі процесів карбонізації з термохімічними перетвореннями компонентів ВВКМ

Проблема формування карбонізованих вуглецевих композиційних матеріалів із заданою структурою і фізико-механічними властивостями є актуальною, а методи розрахунку технологічних режимів таких матеріалів представляють безперечний науковий інтерес.

В процесі карбонізації вуглепластиків на основі вуглецевих волокон і фенолоформальдегідної матриці формується необхідна структура карбонізованих вуглецевих композиційних матеріалів [127, 135, 189].

В процесі карбонізації вуглецевих композитів відбуваються складні фізико-хімічні перетворення в об'ємі полімерної матриці з утворенням коксового залишку. При цьому виділяються летючі газоподібні речовини різного складу і реалізуються процеси термохімічної усадки, температурного розширення і пороутворення. Таке різноманіття процесів обумовлює утворення мікротріщин, мікропор і формування поля мікроструктурної напруги.

Для розрахунку цих процесів можливе використання методів мікромеханіки композитів [45]. При цьому класичні підходи мікромеханіки композитів доповнюються обліком процесів руйнування і зміни властивостей компонентів як в результаті механічних навантажень, так і температурної дії [67, 95, 129, 134].

Моделювання процесу карбонізації базується на уявленні вуглецевих композиційних матеріалів неоднорідним середовищем класу B_2 . Для модельного середовища зі змінюваними властивостями в процесі

термообробки фізичні рівняння можуть бути представлено наступному виді [145, 146]:

$$\xi_{ij} = \sum_{k=1}^N Q_{ij\alpha\beta}^k \cdot (1 - \omega^k) \cdot \lambda_k \cdot \left[\varepsilon_{\alpha\beta} - \sum_{k=1}^N b_{\alpha\beta}^k \cdot (1 - \psi^k) \cdot \lambda_k \cdot \Delta T \right], \quad (4.1)$$

де ξ_{ij} , ε_{ij} – мікроструктурна напруга і деформація відповідно;

Q_{ijmn}^k – випадкові модулі пружності k -того компонента вуглецевого композиційного матеріалу при температурі T ;

ω^k – випадкові термоструктурні функції, які встановлюють залежність пружних властивостей компонентів композиційного матеріалу від міри структурних перетворень при температурі T ;

b_{ij}^k – випадкові коефіцієнти термічного розширення k -того компонента;

ψ^k – випадкові термоусадкові функції, які встановлюють залежність термічної усадки k -того компонента від температури карбонізації;

T – температура процесу;

N – кількість компонентів у вуглецевому композиційному матеріалі;

λ^k – випадкова індикаторна функція.

У (4.1) і далі по індексах, що повторюються, робиться підсумовування від 1 до 3.

У представленій роботі для рівняння (4.1) розроблена методика побудови випадкових термоструктурних функцій ω^k , яка представляється у вигляді твору двох випадкових функцій, одна з яких характеризує процес дефектоутворення, друга – зміна пружних характеристик компонентів вуглецевого композиційного матеріалу при температурі процесу.

Визначення параметрів випадкових термоструктурних функцій ψ^k базується на розрахунково-експериментальному методі, для якого

необхідно експериментальним шляхом встановити термохімічні усадки кожного компонента вуглецевого композиційного матеріалу.

Для оцінки зміни властивостей в процесі карбонізації вуглецевих композиційних матеріалів будується математична модель процесу карбонізації. Модель заснована на рішенні статистичної крайової задачі мікромеханіки композиційних матеріалів, яка дозволяє визначати мікроструктурну напругу і оцінювати рівень мікроструктурних перетворень, зміна властивостей і коефіцієнтів термохімічної усадки в компонентах композиційного матеріалу (вуглецевих волокнах і матриці) [248]:

$$\xi_{i\alpha,\alpha} = 0; \quad (4.2)$$

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(\chi_{i,j} - \chi_{j,i}); \quad (4.3)$$

$$\xi_{ij} = \sum_{k=1}^N Q_{ij\alpha\beta}^k \cdot (1 - \omega^k) \cdot \lambda_k \cdot \left[\varepsilon_{\alpha\beta} - \sum_{k=1}^k b_{\alpha\beta}^k \cdot (1 - \psi^k) \cdot \lambda_k \cdot \Delta T \right], \quad (4.4)$$

$$\chi_i \Big|_s = 0, \quad (4.5)$$

де ξ_{ij} , ε_{ij} - мікроструктурна напруга і деформація відповідно;

χ_i - вектор випадкових мікроструктурних переміщень;

Q^k_{ijmn} - випадкові модулі пружності компонентів композиційного матеріалу;

ω^k - випадкові термоструктурні функції, які встановлюють залежність пружних властивостей композиційних матеріалів від міри їх структурних перетворень при термохімічній обробці і враховують процеси тріщиноутворення;

λ_k - випадкова індикаторна функція, яка визначає вірогідність приналежності даної точки в об'ємі композиту з номером k ;

b_{ij}^k - випадкові компоненти лінійного термічного розширення компонентів;

ψ^k - випадкові термоусадкові функції, які встановлюють залежність термохімічної усадки компонентів композиційного матеріалу від температури процесу;

T - температура процесу;

s - межа композиційного матеріалу;

N - число компонентів в композиційному матеріалі;

k - номер компонента композиту ($k = 1 \dots N$).

Рішення задачі (4.2)...(4.5) знаходиться в переміщеннях і представляється у вигляді системи рівнянь:

$$C_{ij\alpha\beta} \cdot \chi_{\beta,\alpha}^0 = -\Pi_{ij}, \quad (4.6)$$

де

$$C_{ij\alpha\beta} = \sum_{k=1}^N \langle \theta_{ij\alpha\beta}^k \rangle \cdot \langle \lambda^k \rangle;$$

$$\chi^0 = \chi - \langle \chi \rangle;$$

$$\Pi_{ij} = \sum_{k=1}^N \theta_{ij\alpha\beta}^k (1 - \omega^k) \cdot \lambda^k \cdot \left[e_{\alpha\beta} - \sum_{k=1}^N b_{\alpha\beta}^k (1 - \psi^k) \cdot \lambda^k \cdot \Delta T \right] + \sum_{k=1}^N \theta_{ij\alpha\beta}^k \cdot \omega^k \cdot \chi_{\alpha\beta}^0;$$

$e_{ij} = \langle \varepsilon_{ij} \rangle$ - макроскопічні деформації композиційного матеріалу;

$\langle \dots \rangle$ - оператор статистичного усереднювання.

Система (4.6) вирішується відносно флуктуацій мікродеформацій у виді

$$\varepsilon_{ij}^0 = \int_V G_{i\varphi,j} \cdot \Pi_{\varphi\alpha,\alpha} dV, \quad (4.7)$$

де G_{ij} - тензор Гріна для середовища з об'ємом V .

Усереднюючи рівняння (4.4) і виділяючи частину, відповідальну за пружні характеристики, можна записати

$$C_{ijmn}^I = \sum_{k=1}^N \left\{ \langle Q_{ijmn}^k \rangle \langle \lambda^k \rangle [1 - \langle \omega^k \rangle] + \langle \lambda^{0k} \cdot \Phi_{ijmn}^0 \rangle \right\}, \quad (4.8)$$

де C_{ijmn}^I - мікроскопічні модулі пружності композиту;

Φ_{ijmn}^0 - флуктуація тензора четвертого рангу, залежного від властивостей компонентів композиту [45].

Записуючи рівняння (4.4) для флуктуацій мікронапруг ζ_{ij}^0 , отримаємо

$$\begin{aligned} \zeta_{ij}^0 = & \sum_{k=1}^N \theta_{ij\alpha\beta}^{0k} (1 - \omega^k) \left[\lambda^k \varepsilon_{\alpha\beta}^0 + e_{\alpha\beta} \cdot \sum_{k=1}^N b_{\alpha\beta}^k (1 - \psi^k) \lambda^k \cdot \Delta T \right] - \\ & - \sum_{k=1}^N C_{ij\alpha\beta}^k \cdot \omega^k \left[\lambda^{0k} \cdot e_{\alpha\beta} + \varepsilon_{\alpha\beta}^0 \cdot \sum_{k=1}^N b_{\alpha\beta}^k (1 - \psi^k) \cdot \lambda^k \cdot \Delta T \right] \end{aligned} \quad (4.9)$$

Підстановкою рішення (4.7) у вираження (4.9) визначаються флуктуації мікронапруг. Дисперсії розподілу мікронапруг обчислюються по відомих формулах:

$$D_{ij}^{mn} = \langle \zeta_{ij}^0 \cdot \zeta_{mn}^0 \rangle. \quad (4.10)$$

Середні значення мікронапруг в компонентах композиту визначаються [45]:

$$\sigma_{ij}^k = \sigma_{ij} + \langle \lambda^k \rangle^{-1} \langle \lambda^0 \cdot \zeta_{ij}^0 \rangle \quad (4.11)$$

де σ_{ij}^k - мікроскопічна напруга в компоненті з номером k ;
 σ_{ij} - макроскопічна напруга в композиті.

Дисперсія розподілу мікроструктурної напруги в компонентах композиту визначається з урахуванням (4.9) і (4.10) [45]:

$$D_{ij}^k = \langle (\zeta_{ij}^{0,k})^2 \rangle = (\sigma_{ij})^2 + D_{ij}^0 - \langle \lambda^k \rangle \cdot \left\langle \lambda^{0k} \cdot (\zeta_{ij}^0)^2 \right\rangle + 2\sigma_{ij}^2 \langle \lambda^{0k} \cdot \zeta_{ij}^0 \rangle. \quad (4.12)$$

Термоструктурні функції ω^k задаються у виді

$$\omega^k = \int_{T_0}^T \Omega_k(\zeta) \cdot F^k(T) dT, \quad (4.13)$$

де $\Omega_k(\zeta)$, $F^k(T)$ - випадкові функції, які залежать відповідно від рівня діючої напруги і температури.

Моментні функції першого і другого порядків для виразу (4.13) представлялися у вигляді

$$\langle \omega^k \rangle = \int_{T_0}^T \langle \Omega^k \cdot (\zeta) \rangle \langle F^k \rangle dT; \quad (4.14)$$

$$\left\langle \left(\omega^k \right)^2 \right\rangle = \int_{T_0}^T \left\langle \left[\Omega^k \cdot (\zeta) \right]^2 \right\rangle \left\langle F^k \right\rangle^2 dT \quad (4.15)$$

У виразах (4.14) і (4.15) середнє значення і дисперсія функції $\Omega^k(\zeta)$ задаються з урахуванням рівнянь (4.11) і (4.12):

$$\left\langle \Omega^k(\zeta) \right\rangle = P^k = 1 - \frac{1}{(2\pi \cdot D_{ij}^k)^{0,5}} \cdot \int_{\sigma_B^-}^{\sigma_B^+} \exp \left[\frac{(x - \sigma_{ij}^k)^2}{2D_{ij}^k} \right] dx; \quad (4.16)$$

$$\left\langle (\Omega^{0,k}(\zeta))^2 \right\rangle = P^k (1 - P^k), \quad (4.17)$$

де σ_B^+ , σ_B^- - межа міцності компонентів композиту при розтягуванні і стискуванні відповідно.

Для полімерної матриці і вуглецевих волокон моментні функції першого і другого порядку для $F^k(T)$ представляються як

$$\left\langle F^k(T) \right\rangle = \sum_{i=1}^Q \varphi_i^k \cdot \exp \left[\frac{\delta_i^k (T_i - T_n)}{R \cdot T} \right]; \quad (4.18)$$

$$\left\langle F^{0k^2}(T) \right\rangle = \sum_{i=1}^Q h_i^k \cdot \exp \left[\frac{f_i^k (T_i - T_n)}{R \cdot T} \right], \quad (4.19)$$

де Q - число характеристичних температурних точок, при яких змінюється характер залежності пружних властивостей від температури;

φ_i , δ_i , h_i , f_i - експериментальні константи ($p = 1 \dots 3$; $q = 1 \dots 3$; $m = 1 \dots 3$; $n = 1 \dots 3$).

Моментні функції першого і другого порядку для ψ^k , зміни термоструктурних усадок компонентів композиту, що встановлюють залежність, від температури, можна також представити у вигляді виразів:

$$\langle \psi_{(T)}^k \rangle = \sum_{i=1}^Q \eta_i^k \cdot \exp \left[\frac{\Delta_i^k (T_i - T_n)}{R \cdot T} \right]; \quad (4.20)$$

$$\langle \psi^{0k^2} \rangle = \sum_{i=1}^Q \gamma_i^k \cdot \exp \left[\frac{Y_i^k (T_i - T_n)}{R \cdot T} \right], \quad (4.21)$$

Розроблена модель дозволяє з використанням спеціально створеної програми, здійснювати на ПК: вибір і обробку експериментальних даних; визначати середні значення і дисперсії мікронапруг в компонентах вуглецевих композиційних матеріалів; виконувати оцінку пошкодженості компонентів; оцінювати зміну пружних властивостей, коефіцієнтів термохімічної усадки і лінійного термічного розширення композиту для довільних температур карбонізації вуглецевих композиційних матеріалів залежно від рівня діючої температури.

4.2 Визначення параметрів термоусадкових функцій

При карбонізації заготовок з вуглепластика фенолоформальдегідна матриця змінює свої фізико-механічні характеристики.

Для дослідження фізико-механічних перетворень в фенолоформальдегідних смолах виготовлялися зразки за наступною технологічною схемою:

- отримання форполімера (нагріваючи до температури 363+5 К і витримка 40+5 хв.);
- приготування преспорошка (подрібнення форполімеру до порошку з розмірами не більше 0,2 мм);

- пресування заготовок зразків (питомий тиск пресування 30 МПа, температура пресування 443 ± 10 К, час витримки при температурі і тиску – 120 хв);

- механічна вирізка зразків (довжина - 60 мм, ширина - 15 мм, товщина - 7 мм).

Процес карбонізації реалізований в середовищі захисного газу (азот) із швидкістю нагріву 6...8 К/хв до температури 1273 К. Усадки зразків визначали періодично через кожні 200 К.

На рисунку 4.1 представлено лінійні усадки фенолоформальдегідної смоли ЛБС-20 в процесі карбонізації.

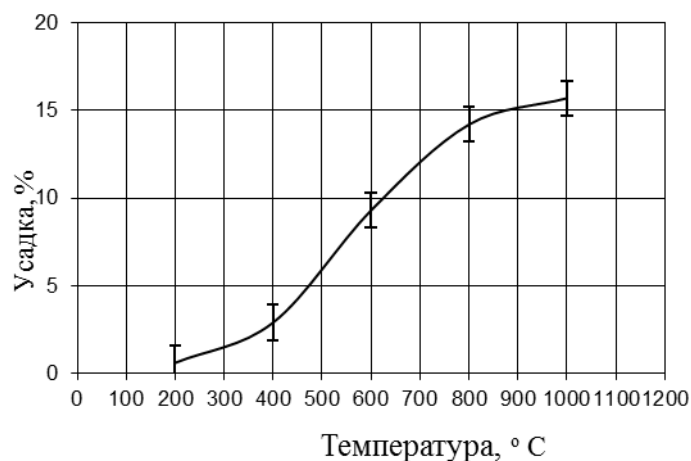


Рис. 4.1 Лінійні усадки отвердженої фенолоформальдегідної смоли (ЛБС-20) в процесі карбонізації.

Як видно з представленого графіку лінійні усадки ФФС при карбонізації мають три характеристичні температури. При карбонізації смоли до 400 °C йде незначне збільшення значень усадки, з підвищенням температури до 600 °C йде різке збільшення значень величини усадки. При подальшому підвищенні температури карбонізації до 800 °C усадка ФФС відбувається плавніше.

Параметри термоусадкових функцій (4.20), (4.21) для фенолоформальдегідної смоли

Q_i	$T_i, ^\circ\text{C}$	η_i	Δ_i	$\gamma_i \cdot 10^5$	Y_i
1	200	0,0152	-6,927	0,016	-15,241
2	400	0,0571	-11,347	0,173	-21,307
3	600	0,125	-3,674	6,033	-7,349
4	800	0,156	-1,110	18,334	-2,221

4.3 Дослідження характеристик міцності ФФС

Для визначення модулів пружності компонентів композиту використовувався прилад УК-10 П і методика, представлена в [138].

Результати отриманих даних представлено на рисунку 4.2.

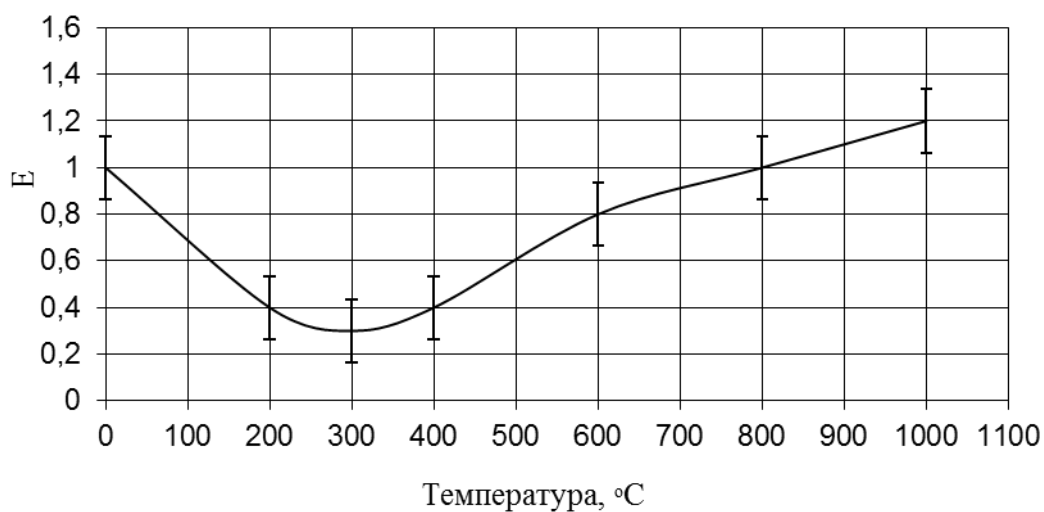


Рис. 4.2 Відносна зміна модуля пружності ФФС (ЛБС-20) в процесі карбонізації.

Як видно з приведених кривих динамічний модуль ФФС (ЛБС-20) температури поступово зменшується і до 1273 К стає практично постійним. Для визначення характеристик міцності волокнистих матеріалів

проводилися випробування за методикою, описаною в роботі [140]. Результати проведених експериментів представлено на рисунку 4.3.

Межа міцності для отверджених ФФС (ЛБС-20) з початком підвищення температури і до 523 К знижується. При температурі вище 573 К починається процес утворення передструктури скловуглецю, у зв'язку з чим, його характеристики міцності знижуються, але з подальшим підвищенням температури її міцність значно зростає у зв'язку з утворенням жорсткого полімеру сітчастої структури скловуглецю з високою міцністю.

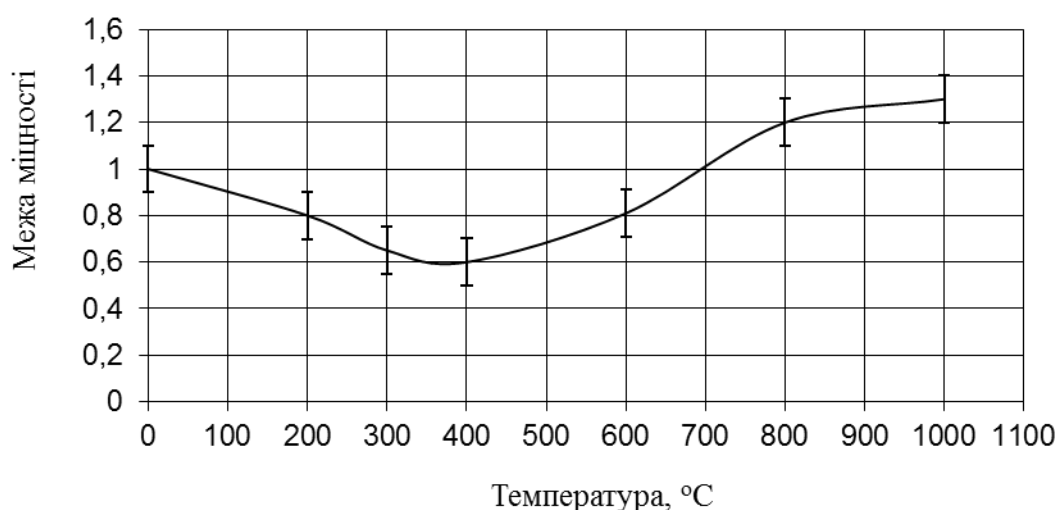


Рис. 4.3 Відносна зміна межі міцності отвердженої ФФС (ЛБС-20) в процесі карбонізації

За даними кривих представлених на рисунках 4.2 і 4.3 параметри функцій (4.18) і (4.19) набудуть значень, приведених в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2

Параметри термоструктурних функцій для отвердженої ФФС (ЛБС-20)

Q_i	$T_i, ^\circ\text{C}$	φ_i	δ_i	$h_i \cdot 10^3$	f_i
1	20	0,887	10,013	2,581	0,876
2	300	0,424	-5,765	0,225	-11,529
3	600	0,813	-3,372	2,747	-6,745
4	800	1,132	-2,393	7,327	-3,338

Дані таблиць 4.1, 4.2 дозволяють визначити пружні, характеристики міцності і усадки ВВКМ в процесі карбонізації.

4.4 Процес карбонізації вуглецевих композиційних матеріалів

Під процесом карбонізації полімерів мають на увазі перетворення полімерних молекул на вуглецевий залишок, що відбувається при дії температури. В процесі карбонізації розриваються відносно неміцні зв'язки органічної молекули, відщепляються групи атомів, які виділяються у вигляді летючих продуктів. Одночасно виникають нові, міцніші вуглець - вуглецеві зв'язки. Таким чином, для карбонізації характерно безперервне видалення неуглецевих елементів.

При розробці процесу карбонізації полімерних вуглекомполімерів виникає ряд проблем, пов'язаних з формою виробів, технологією виготовлення вуглепластикової заготовки і можливостями устаткування для карбонізації. Важливе значення мають економічні показники процесу карбонізації.

Головним питанням технології карбонізації є: температурний режим нагріву, вибір захисного середовища, стабілізація форми виробів і вимоги екологічної безпеки [127].

Використання електричних печей реторт дозволяє вирішувати більшість вказаних питань і нині є оптимальним рішенням, використовуваним у вітчизняній і міжнародній практиці [69, 127].

Для завершення процесу утворення вуглецевої матриці досить температури 1375 – 1446 К.

Вибір захисного середовища визначається вимогою мінімального (чи повної відсутності) окислення поверхні матеріалу і забезпеченням необхідних умов тепловіддачі усього завантаження печі. Для цих цілей використовували азот і вуглецевий дисперсний матеріал з необхідними властивостями [127, 128].

Основні параметри режимів карбонізації полімерних вуглекомполімерів приведено в таблиці 4.3, захисне середовище азот і коксова засипка.

Таблиця 4.3

Основні параметри технології карбонізації полімерних вуглекомполімерів

Стадії карбонізації	Температура, К	Швидкість нагріву (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

Технологічні параметри першої стадії знайдені експериментально і забезпечують термостабілізацію полімерної матриці вуглекомполімера: завершення отвердіння зв'язуючого (СФ – 010 ГОСТ 18694 – 80, отверджувач - гексаметилентетрамін ГОСТ 4381 – 83Е); стабільність вмісту функціональних груп в ланках макромолекул; високу монолітність і міцність. Перераховані чинники сильно впливають на вихід коксу, стабільність форми і розмірів матеріалу виробів після завершення карбонізації [129].

Друга стадія карбонізації починається при температурі 523 – 873 К і характеризується інтенсивним виділенням CO_2 ; CO ; H_2O . Швидкість підйому температури повинна забезпечити видалення з об'єму матеріалу низькомолекулярних речовин без значного росту їх тиску усередині матеріалу виробів. Одночасно відбувається значне збільшення доли

вуглецевих атомів об'єднаних в ароматичних блоках від 34 % в полімері до 74 % в частково карбонізованій матриці.

Третя стадія карбонізації розпочинається з температури 873 К і закінчується при 1223 К, забезпечуючи завершеність процесу структурної перебудови за усім обсягом матеріалу.

В процесі карбонізації вуглекомполімерів реалізуються процеси, що обумовлюють зміну їх щільності і пористості. Міра зміни цих характеристик залежить від зовнішнього середовища і швидкості підйому температури. Залежність щільності і відкритої пористості від температури карбонізації в різних середовищах представлена на рисунку 4.4.

Карбонізація в газовому захисному середовищі - азоті (криві 1 і 2 рис. 4.4) дозволяє отримати щільність $1,22 \text{ г/см}^3$ при швидкості нагріву 12 К/хв і $1,17 \text{ г/см}^3$ при швидкості нагріву 20 К/хв. У цих умовах загальна пористість складає 22,5 % і 23,5 %.

Карбонізація в коксовій засипці (криві 3 і 4 рис. 4.4) забезпечує отримання щільності при швидкості нагріву 12 К/хв – $1,09 \text{ г/см}^3$ і при швидкості 20 К/хв – $1,05 \text{ г/см}^3$. Пористість в цих умовах складає 24 % і 24,5 % відповідно.

Четверта стадія - охолодження. Головне завдання цієї стадії - забезпечити збереження форми виробу при термічній усадці.

Пориста структура карбонізованих вуглецевих композитів має складний розподіл пор по розмірах. Для визначення розподілу пор по значеннях ефективних діаметрів і об'єму пор застосовують різні методи [136].

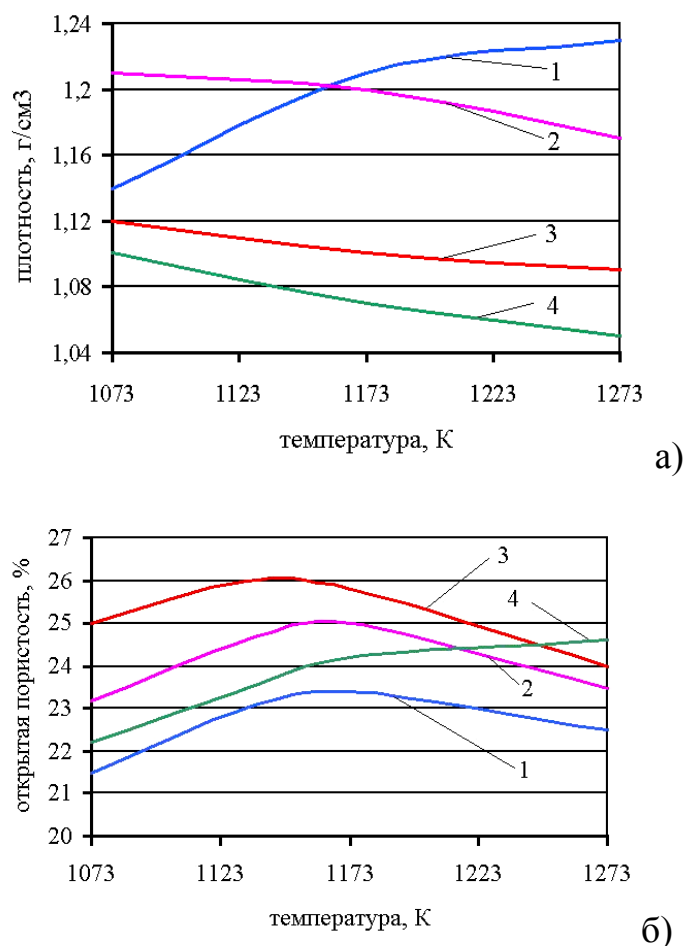


Рис. 4.4 Залежність щільності (а) і відкритої пористості (б) від температури карбонізації в різних середовищах: 1 - азот, $V = 12$ К/хв; 2 - азот, $V = 20$ К/хв; 3 - коксова засипка, $V = 12$ К/хв; 4 - коксова засипка, $V = 20$ К/хв.

Розподіл пор по ефективному радіусу може бути реалізований методами: капілярної дефектоскопії ($r_{эф} > 0,1$ мкм), капілярної проникності ($0,01 \leq r_{эф} \leq 100$ мкм), адсорбційно - структурним ($0,0003 \leq r_{эф} \leq 0,05$ мкм), малокутового розсіяння ($0,0005 \leq r_{эф} \leq 0,7$ мкм), газовою або рідинною пікнометрії ($0,0002 \leq r_{эф} \leq 0,001$ мкм). Найбільш ефективним методом є метод ртутної порометрії ($0,0015 \leq r_{эф} \leq 800$ мкм), який знайшов найбільш широке поширення [136, 212].

На рисунку 4.5 приведено результати дослідження пористої структури вуглецевого карбонізованого матеріалу.

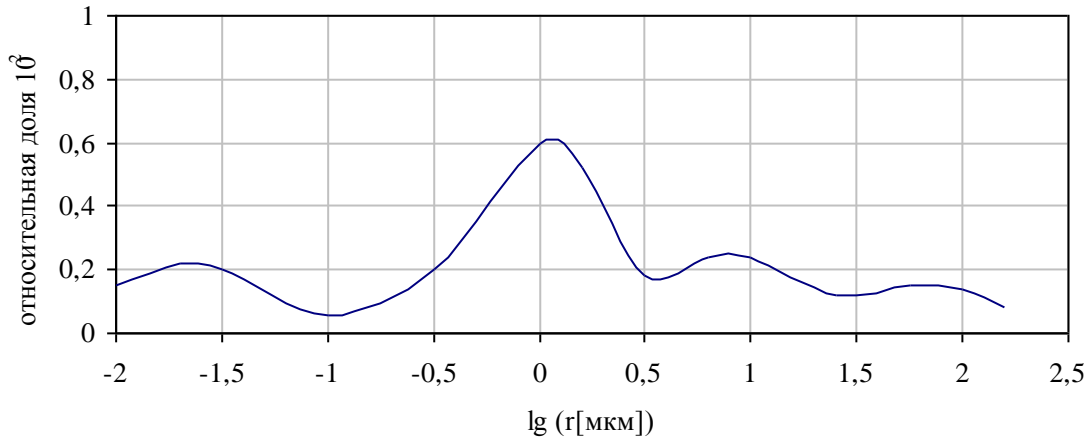


Рис. 4.5 Диференційна крива розподілу пор по еквівалентних радіусах вуглецевого карбонізованого композиту.

На рисунку 4.5 приведена диференційна крива розподілу об'єму пор по еквівалентних радіусах. Максимуми на кривих показують, що переважають пори певного розміру. Пори з радіусом в діапазоні від 0,001 до 0,03 мкм складають 32 %, з радіусом від 0,03 до 2,5 мкм – 38 %, від 2,5 до 13 мкм – 19 % і пори з розмірами від 13 до 200 мкм – 11 %.

Проведено розрахунки модулів пружності E_{11} і E_{22} по осям x_1 і x_2 , межі міцності на розтягування σ , коефіцієнтів Пуассона μ_{12} і μ_{21} , коефіцієнтів термічного лінійного розширення α_1 , α_2 і α_3 по осям x_1 , x_2 і x_3 вуглецевих композитів в процесі карбонізації. Результати розрахунків представлені в таблиці 4.4. При температурі 293 К представлені характеристики вуглепластика, а при 1273 К – карбонізованого композита.

В табл. 4.5 представлено характеристики вуглепластикових і карбонізованих заготовок, отриманих методом намотування вуглецевого джгута ВМН-4 і фенолоформальдегідного зв'язуючого на основі СФ-010.

Маса заготовок в процесі карбонізації зменшилася на 12,7...13,6%, щільність - на 10,1...11,6 %. Пористість карбонізованих заготовок збільшилася до 24 %.

Таблиця 4.4

Залежність властивостей вуглепластика від температури карбонізації
для різних схем армування (ВМН-4+ СФ-010)

Т, °С	Армування кут. град.	E ₁₁ , МПа	E ₂₂ , МПа	σ, МПа	μ ₁₂	μ ₂₁	КТЛР·10 ⁶ , 1/°С		
							α ₁	α ₂	α ₃
20	0:90	11844	11844	99,1	0,1	0,1	1,7	1,7	3,6
300		10463	10463	96,5	0,069	0,069	6,1	6,1	11,9
600		10591	10591	88,8	0,045	0,045	1,0	1,0	2,0
800		11126	11126	94,2	0,066	0,066	-2,3	-2,3	-4,6
20	45:45	1379	1379	78,2	0,89	0,89	1,7	1,7	3,6
300		982,3	982,3	72,9	0,91	0,91	6,1	6,1	11,9
600		1120	1120	73,3	0,89	0,89	1,0	1,0	2,0
800		1246,5	1246,5	77,3	0,89	0,89	-2,3	-2,3	-4,6
20	0	21159	2015	188,6	0,055	0,57	0,13	3,6	3,6
300		19397	1153	178	0,036	0,61	0,29	11,9	11,9
600		20105	838	175	0,023	0,56	0,71	2,0	2,0
800		20570	1363	197,6	0,035	0,53	-0,37	4,6	-4,6
20	90	2015	21159	18,1	0,57	0,058	3,6	0,14	3,6
300		1154	19397	14,9	0,61	0,036	11,9	0,29	11,9
600		838	20105	5,0	0,56	0,023	2,0	0,71	2,0
800		1363	20570	11,9	0,53	0,035	4,6	-0,37	-4,6

Таблиця 4.5

Властивості вуглепластикових і карбонізованих заготівель
(ВМН-4+СФ-010)

Параметр	Вуглеплас	Карбонізова	Вуглеплас	Карбонізо
	тик	ний	тик	ваний
Маса, кг	100,3	86,6	75,4	65,8
Міра затвердіння, %	94,8	-	93,5	-
Вміст зв'язуючого, %	32,7	-	26,6	-
Щільність, г/см ³	1,47	1,30	1,48	1,29
Пористість, %	0	24	0	22,8
Втрата маси, %	-	13,7	-	12,7

Триботехнічні характеристики карбонізованих вуглецевих композитів представлені в таблиці 4.6. Коефіцієнти тертя і інтенсивність зносу визначалися на машині тертя СМТ-1М по системі диск - колодка.

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

Таблиця 4.6

Коефіцієнти тертя і знос карбонізованого ВКМ

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

З аналізу таблиці 4.6 витікає, що значення коефіцієнтів тертя і зносу мають максимальне значення для розташування площини ковзання під кутом 30 градусів. Це пояснюється розташуванням армуючих волокон ВМН-4 під кутом 90 градусів до поверхні тертя.

4.5 Дослідження процесу профілізації пористої структури і щільності вуглецевих композитів в середовищі діоксиду вуглецю

Вуглецеві композити складаються з вуглецевих волокон, карбонізованої фенолоформальдегідної смоли і піролітичного вуглецю. На стадії виготовлення вуглепластика технологічними методами здійснюють повне обволікання вуглецевих волокон рідким зв'язуючим матеріалом. Після отвердіння зв'язуючого матеріалу і подальшого завершення процесу карбонізації вуглепластика поверхня волокна характеризується наявністю шару склоуглецю. Піролітичний висаджений вуглець частково заповнює пористий простір карбонізованого зв'язуючого матеріалу. Проте в процесі газофазного осадження піролітичного вуглецю в об'ємі проточного

реактора ізотермічного типу відбувається утворення технічного вуглецю (сажі), який має можливість заповнювати об'єм великих транспортних пор вуглепластика. У зв'язку з цим процес газифікації вуглецевих композитів необхідно досліджувати на зразках із скловуглецю, піролітичного вуглецю і сажі.

Отримання зразків піролітичного вуглецю здійснювали шляхом його осадження на поверхні вуглецевих волокон в середовищі природного газу. Порошок скловуглецю отримували методом помелу компактного матеріалу, отриманого карбонізацією отвердженої фенолоформальдегідної смоли (90 вагових частин СФ-010 і 10 вагових частин ГМТА). В якості зразків технічного вуглецю використовували навішування каналної сажі.

Процеси підготовки і проведення експериментів реалізовані за наступною схемою:

- підготовка навішування;
- розрахунок її питомої поверхні;
- розміщення навішування на силовимірювальному пристрої;
- герметизація установки;
- розігрів нагрівача до встановленої температури;
- подача реакційного газу із заданою швидкістю;
- введення навішування в зону зі встановленою температурою;
- реєстрація втрати маси навішування;
- відбір і аналіз реакційних газів;
- розрахунок параметрів газифікації.

Характеристики початкових матеріалів

Найменування характеристики	Номери дослідів						
	1	2	3	4	5	6	7
Матеріал навішування	ПУ	ПУ	ПУ	СУ	СУ	ТУ	ТУ
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

Лінійну швидкість газифікації W порошкоподібних вуглецевих матеріалів визначали як

$$W = W_{y\partial} \cdot S, \quad (4.22)$$

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

Рівняння (4.22) записане без урахування процесу дифузії реакційного газу в об'ємі порошку. Це допустимо у тому випадку, коли висота порошкоподібного навішування досить мала.

Питому швидкість газифікації задавали у виді:

$$W_{y\partial} = \frac{k \cdot C}{\rho}, \quad (4.23)$$

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

У рівнянні (4.23) константу швидкості газифікації k можна представити з використанням формули Ареніуса:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right), \quad (4.24)$$

- де k_0 – передекспонента, 1/(м·с);
 E – енергія активації процесу газифікації, Дж/кг;
 R – універсальна газова постійна, Дж/(кг·К);
 T – температура процесу, К.

Використовуючи співвідношення (4.22)...(4.24) і експериментальні дані, представлені в таблиці 4.8, визначено параметри констант швидкостей газифікації для вуглецевих матеріалів, приведених в таблиці 4.7. Отримані значення енергії активації і передекспоненти представлено в таблиці 4.9.

Таблиця 4.8

Режими дослідів і параметри газифікації

Номер дослідів	Температура, К	CO_2		Втрата 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	2	3	4	5	6	7
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

Продовження табл. 4.8

1	2	3	4	5	6	7
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	5,15
	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

Таблиця 4.9

Кінетичні параметри констант швидкостей газифікації

Матеріал	Одиниця виміру	ПУ	СУ	ТУ
Енергія активації E	кДж/моль	160,9	264,1	11,7
Передекспонента k_0	1/м·с	0,96	4484,9	0,00036

З таблиці 4.9 витікає, що максимальне значення енергії активації має скловуглець, мінімальне значення - технічний вуглець. Наявність вказаної відмінності обумовлюється структурою досліджуваних матеріалів.

Скловуглець має глобулярну структуру, що складається з стрічкоподібних утворень атомів вуглецю. Відкрита пористість скловуглецю складає 1...3 %, загальна пористість – 12...15 % [209].

Технічний вуглець є мікропорошком, частки якого мають ефективний розмір від декількох атомів вуглецю до декількох сотень мікрометрів. На поверхні великих часток технічного вуглецю спостерігається тонкий шар піролітичного вуглецю [131, 168].

Піролітичний вуглець, отриманий осадженням на нагрітій поверхні в 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 правильних шестикутників [157, 164].

Практична відсутність пористості піролітичного вуглецю і часток технічного вуглецю, висока міра впорядкованості їх структури забезпечують значення лінійної швидкості газифікації на два порядки нижче, ніж для скловуглецю.

4.6 Розробка моделі процесу профілізації пористої структури ВКМ в проточному реакторі

Основне завдання профілізації пористої структури полягає в створенні конусоподібної форми транспортних пор, стінки карбонізованої заготовки, що розширюється від центру товщини, до її поверхні.

Процес профілізації реалізується в проточному термохімічному реакторі в середовищі діоксиду вуглецю.

Перенесення діоксиду вуглецю по довжині пори описується рівнянням:

$$\frac{d^2C}{dl^2} = \frac{2k}{D \cdot r} f(c) \quad (4.25)$$

де C – концентрація CO_2 ;

k – константа швидкості газифікації вуглецю;

D – коефіцієнт дифузії CO_2 у суміші газів;

$f(c)$ – концентраційна функція;

l – координата по довжині пори.

Граничні умови для рівняння (4.25) записуються у виді:

$$C|_{l=0} = C_0; \quad (4.26)$$

$$\left. \frac{dC}{dl} \right|_{l=h} = 0, \quad (4.27)$$

де C_0 – концентрація CO_2 на поверхні ВВКМ;

h – половина товщини стінки.

Рішення рівняння (4.25) з умовами (4.26) і (4.27) задає розподіл концентрації CO_2 по довжині пори:

$$C = \frac{C_0}{1 + e^{-2Kh}} (e^{-Kl} + e^{K(l-2h)}) \quad (4.28)$$

де

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

Рішення (4.28) застосовне для пор, що належать кожному локальному максимуму на кривій порограми (рис. 4.5).

Задаючи розподіл пор по радіусах в межах локального максимуму у вигляді параболи, середнє значення радіусу r_i^{cp} буде задано у виді:

$$r_i^{\text{cp}} = \frac{0,75 q_i \cdot (r_{2i}^4 - r_{1i}^4)}{r_{2i}^3 - r_{1i}^3}. \quad (4.29)$$

де q_i - доля пор в межах i -того локального максимуму;

r_{1i} , r_{2i} – мінімальний і максимальний розмір радіусів.

Параметри пористої структури карбонізованих композиційних матеріалів представлено в таблиці 4.10.

Таблиця 4.10

Параметри пористої структури ВВКМ

Номер діапазону	Мінімальний радіус, мкм	Максимальний радіус, мкм	Середній радіус, мкм	Доля пор, %
1	0,001	0,030	0,0085	32
2	0,030	2,500	0,713	38
3	2,500	13,000	3,850	19
4	13,00	200,00	26,5	11

Диференціальне рівняння перенесення реакційних газів по довжині циліндричного реактора з урахуванням його розкладання на нагрітих поверхнях пористої структури [95]:

$$\frac{d(C \cdot U)}{dx} = -2k \cdot \beta \cdot C \cdot \left[\frac{1}{R[\beta + k \cdot (1 - q_n) + q_n \cdot \pi \cdot \sum_{i=1}^N \Omega_i]} \right], \quad (4.30)$$

де β – константа швидкості дифузії;

U – швидкість струму реакційного газу;

R – радіус реактора;

q_i – доля пористості поверхні композиту.

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

Реакція газифікації записується у виді:



Для реакції (4.31) розподіл реакційних газів по довжині реактора з урахуванням міри розкладання CO_2 , заданою α , запишеться:

$$\begin{aligned} C_{CO_2} &= C_{CO_2}^{ex} (1 - \alpha) \\ C_{CO} &= C_{CO_2}^{ex} (1 + 2\alpha) \\ U &= U_{вх} (1 + \alpha) \end{aligned} \quad (4.32)$$

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

$U_{вх}$ U – швидкість подачі газів на вході і по довжині реактора.

Рівняння (4.30) з урахуванням (4.32) матиме вигляд:

$$\frac{3\alpha}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dx} + \gamma = 0, \quad (4.33)$$

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

З рішення (4.33) міра розкладання CO_2 визначиться:

$$\alpha(x) = \sqrt{2\gamma \cdot x}. \quad (4.34)$$

Визначаючи швидкість газового потоку на виході з реактора, гранична міра розкладання діоксиду вуглецю буде задана співвідношенням:

$$\alpha(L) = \frac{U_{\text{внх}}}{U_{\text{вх}}} . \quad (4.35)$$

де L – довжина реакційної зони.

З рішення (4.34) з урахуванням (4.35) константа швидкості дифузії визначиться:

$$\beta = \frac{\alpha^2(L)U_{\text{вх}}R(k(1-q_{\text{п}}) - \pi \cdot q_{\text{п}} \sum \Omega_i)}{2kL - \alpha^2(L)U_{\text{вх}}R} . \quad (4.36)$$

Використання рішень (4.28), (4.35) і (4.36) припускає що відома константа швидкості газифікації різних форм вуглецю в середовищі діоксиду вуглецю. Проведено експериментальне визначення кінетичних параметрів газифікації скловуглецю, пірографіта і технічного вуглецю, що є складовими компонентами матричного матеріалу. Для константи швидкості газифікації, заданої у формі Ареніуса, значення енергії активації і передекспоненти представлені в таблиці 4.9.

На рисунку 4.6 а) представлено розподіл діоксиду вуглецю по довжині пор, а на рисунку 4.6 б) - зміна відношення початкового радіусу пори до поточного значення по товщині стінки композиту для середніх значень радіусів по чотирьох локальних максимумах.

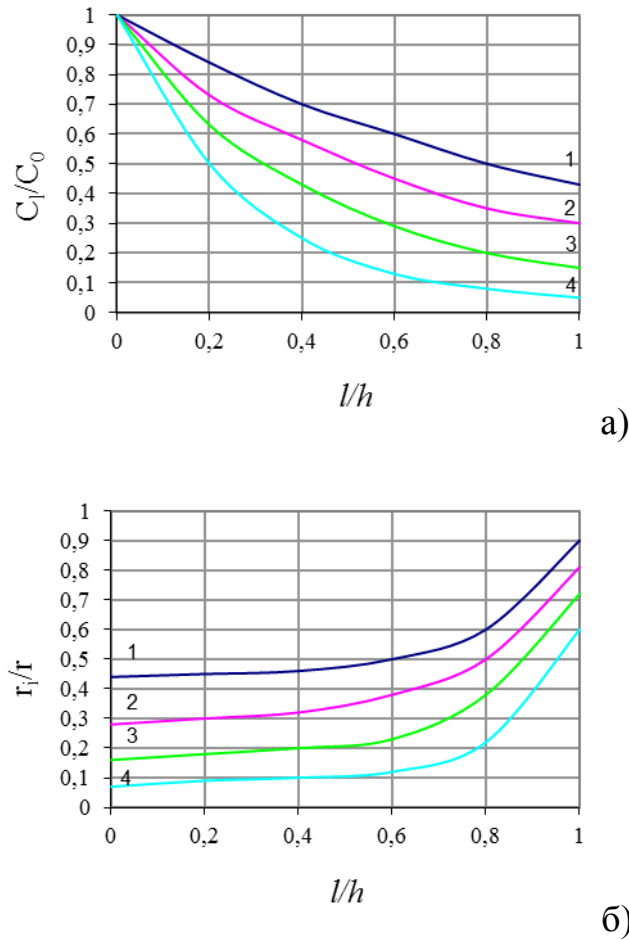


Рис. 4.6 а) – розподіл діоксиду вуглецю по довжині пор, б) - залежність зміни початкового радіуса пори до поточного значення по товщині стінки композиту: 1 – $r_1 = 26,5$ мкм; 2 – $r_2 = 3,85$ мкм; 3 – $r_3 = 0,713$ мкм; 4 – $r_4 = 0,0085$ мкм.

З аналізу кривих рисунка 4.6 витікає, що пори мають радіус, що збільшується, від середини товщини карбонізованих вуглецевих композитів до їх поверхні.

Висновки по розділу 4

1. Встановлено закономірності зміни механічних і теплофізичних характеристик в процесі карбонізації вуглепластиків з різними схемами армування. У діапазоні температур до 720 К спостерігається зниження величини модулів пружності з 11,8 до 10,5 ГПа, меж міцності - з 99,1 до

88,8 МПа і термохімічних усадок – на 4,0...5,5 %. При температурах до 1100 К модулі пружності досягають значень 11,1 ГПа, межі міцності – 94,2 МПа, термохімічні усадки – 11...13 %.

2. Розроблена методика і побудовано алгоритм прогнозування пружних, міцносних і теплофізичних характеристик вуглепластикових заготовок в процесі карбонізації, які базуються на рішенні статистичної крайової задачі мікромеханіки композиційних матеріалів з урахуванням термохімічних перетворень компонентів. Розрахунково-експериментальним шляхом встановлені параметри термохімічних функцій, що враховують перетворення в процесі нагріву при карбонізації кожного компонента композита.

3. Встановлено, що в процесі профілізації пористої структури карбонізованих ВВКМ в проточному термохімічному реакторі в середовищі діоксиду вуглецю при температурі 1030...1130 К ефективний радіус пор, що виходять на поверхню заготовки, збільшується в 2,4.2,5 рази, а в середині стінки - на 15...30 % в порівнянні з початковими радіусами. Така структура пор забезпечує найбільш доцільні умови заповнення пористої структури як з газової, так і рідкої фаз.

4. Розроблена методика розрахунку процесу профілізації пористої структури ВВКМ з урахуванням реального розподілу пор за величиною ефективних радіусів. У методиці розрахунку використовуються кінетичні параметри швидкостей газифікації компонентів структури ВВКМ у середовищі діоксиду вуглецю, які визначені експериментальним шляхом.

5. Визначено коефіцієнти тертя і інтенсивність зносу карбонізованих ВКМ в площинах тертя, розташованих під кутами 0, 30, 60 і 90 градусів до напрямку армування. Коефіцієнти тертя в площині, розташовані під кутом 30° до напрямку армування складає 0,21, а для кута – 90° – 0,13.

РОЗДІЛ 5

ВДОСКОНАЛЕННЯ СТРУКТУРИ КАРБОНІЗОВАНИХ ВКМ

5.1 Характеристики пористої структури

Композиційні матеріали є неоднорідними тілами. При цьому армуючі елементи можуть утворювати жорсткий каркас, а також бути окремими частками у вигляді зерен, коротких або безперервних волокон.

Композиційні матеріали з пористою матрицею отримують, наприклад, в результаті процесу карбонізації вуглепластиків на основі фенолоформальдегідних зв'язуючих. Для таких композиційних матеріалів характеристики пористої структури відповідають класифікації М.М. Дубиніна. У рамках цієї класифікації виділяють три типи пор [179]:

- мікропори, що мають ефективний радіус $r < 10^{-9}$ м;
- перехідні пори, $r = 10^{-9} \dots 10^{-7}$ м;
- макропори, $r > 10^{-7}$ м.

Композиційні матеріали на основі жорстких каркасів формуються на основі стрижнів з вуглецевих волокон або вуглецевих джгутів з утворенням структур типу 3D, 4D і тому подібне. До подібних композитів можна віднести матеріали з об'ємно-пов'язаними або об'ємно-тканинними армуючими каркасами. Такі армуючі каркаси мають подвійну структуру пор. Армуючі елементи каркасів (вуглецеві стрижні, джгути або вуглецеві нитки) мають мікропори, перехідні пори і макропори. Безпосередньо каркас має транспортні пори, ефективний радіус яких може знаходитися в межах від 10^{-4} до 10^{-2} м. Така пориста подвійна структура робить якісний вплив на процес газофазного ущільнення.

Згідно кінетичної теорії газів коефіцієнт нормальної дифузії рівний:

$$D = \frac{1}{3} \lambda \cdot \mathcal{G}, \quad (5.1)$$

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

λ – довжина вільного пробігу молекул.

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

Залежно від діаметру пори розрізняють твердотілу дифузію ($D_n < 10^{-9}$ м²/с), поверхневу дифузію ($D_n < 10^{-7}$ м²/с), кнудсеновську дифузію ($D_n \cong 10^{-6}$ м²/с) і вільну дифузію ($D_n \cong 10^{-5} \dots 10^{-4}$ м²/с).

Обмежені коефіцієнти дифузії, згідно С. П. Рудобашти, можна знайти з наступних рівнянь [179]:

- для твердотілої дифузії:

$$D_T^* = D_\infty \cdot \exp(-E_T / RT); \quad (5.2)$$

- для поверхневої дифузії:

$$D_n^* = D_\infty \cdot \exp(-E_n / RT); \quad (5.3)$$

- для кнудсеновської дифузії:

$$D_k^* = \frac{2r}{3} \sqrt{\frac{8R \cdot T}{\pi \cdot M}}; \quad (5.4)$$

- для вільної дифузії:

$$D_c^* = C \frac{T^n}{P}, \quad (5.5)$$

де C - коефіцієнт, який залежить від природи газу;
 n - постійна яка приймає значення 1,5...2,0.

Коефіцієнт дифузії в пористому середовищі можна виразити через коефіцієнт вільної дифузії рівнянням:

$$D^* = D \cdot \frac{N}{\chi} \cdot \frac{\pi \cdot d_n^2}{4}, \quad (5.6)$$

де N - число пор;
 d_n - діаметр пор;
 χ - коефіцієнт звивистості.

Якщо перенесення газу реалізується по механізму Кнудсена, то коефіцієнт дифузії визначається з рівняння:

$$D^* = 1,27 \cdot 10^3 \sqrt{\frac{T}{M}} \frac{N \cdot d_n^3}{\chi}. \quad (5.7)$$

Уилк для розрахунку коефіцієнтів дифузії в суміші газів, на підставі рівняння Максвелла-Стефана, отримав просте рівняння, що дозволяє приблизно, але досить точно визначити кінематичний коефіцієнт дифузії компонента A_i у суміші компонентів $A, B, C, D \dots$ [180]:

$$D_{A_i} = \frac{1 - x_A}{\frac{x_B}{D_{A,B}} + \frac{x_C}{D_{A,C}} + \frac{x_D}{D_{A,D}} + \dots}, \quad (5.8)$$

де x_A, x_B, x_C - мольні частки компонентів $A, B, C, D \dots$ у суміші;

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

Розрахунок бінарних коефіцієнтів дифузії і коефіцієнта дифузії реагенту, контролюючого швидкість дифузії в системі, можна провести, використовуючи модифіковане рівняння Бірда, Гиршефельдера і Куртисса [180]:

$$D_{A,B} = \frac{B \cdot T^{3/2}}{P \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot \Omega_{AB}} \left(\frac{M_A + M_B}{M_A \cdot M_B} \right), \quad (5.9)$$

де $B = 1,858 \cdot 10^{-3}$; T – температура, К;

P - тиск, атм;

Ω - інтеграл зіткнень для дифузії;

σ_{AB} - діаметр зіткнень, Å;

M_A, M_B - молекулярні маси речовин A і B .

У рівнянні (5.9) діаметр зіткнень задається формулою:

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}, \quad (5.10)$$

де σ_A, σ_B - діаметри молекул речовин A і B , Å.

Інтеграл зіткнень визначається співвідношенням

$$\Omega_{AB} = \frac{A}{(T^*)^B} + \frac{C}{\exp(D \cdot T^*)} + \frac{E}{\exp(F \cdot T^*)} + \frac{G}{\exp(H \cdot T^*)},$$

де

$$A = 1,06036; \quad B = 0,15610; \quad C = 0,19300; \quad D = 0,47635;$$

$$E = 1,03587; \quad F = 1,52996; \quad G = 1,76474; \quad H = 3,89411;$$

$$T^* = k \cdot T / \varepsilon_{AB}; \quad \varepsilon_{AB} = (\varepsilon_A + \varepsilon_B)^{0,5}; \quad \varepsilon_A = 1,15 k T_k^A$$

T_k^A - температура кипіння речовини А;

k - постійна Больцмана.

5.2 Розробка процесу рідкофазного просочення пористої структури ВКМ

Вуглець-вуглецеві композиційні матеріали мають унікальні властивості, проте їх застосування в умовах окислювального середовища обмежені температурою газифікації з утворенням оксидів вуглецю. Одним з шляхів підвищення окислювальної стійкості таких матеріалів є процес силіціювання, що полягає в просоченні вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів рідким кремнієм з подальшим карбідоутворенням.

У відомих роботах [203, 205, 209, 210] розглянуті питання силіціювання вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів. Представлена методологія розрахунку глибини просочення рідким кремнієм пористої структури вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів. Проте пориста структура цих матеріалів має складний розподіл по розмірах діаметрів пор [136, 212]. У зв'язку з цим розрахунок процесу просочення для вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів припускає врахування реальної структури пористого простору.

Крім того, потрібно виконувати оцінку розподілу компонентів силіційованих матеріалів в об'ємі вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів, які не розглядаються в роботах [203, 209]. Розподіл компонентів в об'ємі силіційованих вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів припускає оцінку вмісту вільного кремнію і вільного вуглецю в об'ємі пористої структури, вміст карбіду кремнію в пористому просторі

вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів, а також його вміст в об'ємі вуглецевої складової.

Просочення є заповненням пористої структури вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів рідким кремнієм з урахуванням його взаємодії з вуглецем.

На рис. 4.5 наводиться порограма карбонізованих вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів, на якій виділено чотири локальні максимуми пор, що характеризуються мінімальним і максимальним радіусом. Для кожного локального максимуму щільність розподілу пор по розмірах можна апроксимувати параболічним законом [219].

$$f(r_i) = a_i \cdot r_i^2, \quad (5.11)$$

де r_i - радіус пор в межах i -того локального максимуму;
 a_i - параметр розподілу.

На функцію (5.11) накладається умова нормування, задаючи долю пор в межах локального максимуму, з урахуванням якого параметр розподілу має вигляд

$$a_i = \frac{3q_i}{r_{2i}^3 - r_{1i}^3}. \quad (5.12)$$

де q_i - доля пор в межах i -того локального максимуму.

Середній радіус в межах будь-якого локального максимуму можна визначити як

$$r_i^{cp} = \frac{0,75 q_i \cdot (r_{2i}^4 - r_{1i}^4)}{r_{2i}^3 - r_{1i}^3} . \quad (5.13)$$

Площа бокової поверхні пори S_i в межах локального максимуму до глибини ℓ обчислюють за формулою

$$S_i = \int_{r_{1i}}^{r_{2i}} 2\pi \cdot r \cdot \ell \cdot f(r) dr = 2\pi \cdot r_i^{cp} \cdot \ell . \quad (5.14)$$

Об'єм пор V_i до глибини ℓ обчислюють з використанням співвідношення

$$V_i = \pi \cdot (r_i^{cp})^2 \cdot \ell \quad (5.15)$$

Кількість пор R_i в межах одного локального максимуму визначиться як

$$R_i = \frac{V \cdot \Pi \cdot q_i}{V_i} , \quad (5.16)$$

де V , Π – об'єм і пористість зразка вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу відповідно.

Щільність карбонізованих вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів менше щільності рідкого кремнію. Тому зразки вказаних матеріалів, що просочуються, знаходяться на поверхні розплаву. В цьому випадку диференційне рівняння підйому рідкого кремнію по порі з середнім радіусом r_i^{cp} в умовах вакуумування об'єму просочення матиме вигляд [219]:

$$\frac{d^2 \ell_i}{d\tau^2} + \varphi_i \frac{d\ell_i}{d\tau} - \frac{F_i}{\ell_i} = \omega_i \quad (5.17)$$

де ℓ_i – глибина проникнення розплаву кремнію по порі в i -тому локальному максимумі;

$$\varphi_i = \frac{2\mu}{r_i^2 \cdot \rho}; \quad \omega_i = -g - \frac{P_{ост}}{\ell_0 \cdot \rho}; \quad F = \frac{2\sigma \cdot \cos \theta}{r_i \cdot \rho};$$

r , m , s - щільність, в'язкість і поверхневе натягнення розплаву кремнію відповідно;

$P_{ост}$ - залишковий тиск вакуумування;

ℓ_0 - довжина пори;

g - прискорення вільного падіння;

θ – крайовий кут змочування;

t - тривалість просочення.

Рівняння (5.17) отримане з використанням другого закону Ньютона, в якому враховані рушійні сили просування розплаву по довжині пори, сили опору течії розплаву і маса розплаву, що знаходиться в порі.

Рушійною силою є капілярний тиск, який розраховується по класичних формулах.

Величина залишкового тиску в процесі вакуумування композиту, що просочується, створює протитиск, який знижує рівень капілярного тиску.

Гравітаційна сила, рівна масі розплаву, що знаходиться в пористій структурі, по напрямку співпадає з напрямом сили протитиску.

Значний вплив на рух розплаву по порах чинить в'язкий опір. Сила в'язкого опору визначається з умови параболічної форми зміни швидкості течії розплаву по радіусу пори. У цих умовах сила в'язкого опору визначається по формулі

$$F_{BC} = \frac{2\mu}{r^2 \cdot \rho} \frac{dl}{dr}, \quad (5.18)$$

де μ - динамічна в'язкість розплаву.

Рівняння (5.17) є неоднорідним, нелінійним рівнянням другого порядку. Початкові умови для рівняння (5.17) можуть бути записані як

$$l|_{\tau=0} = 0; \quad (5.19)$$

$$\left. \frac{dl}{d\tau} \right|_{\tau=0} = 0. \quad (5.20)$$

Рішення диференційного рівняння (5.17) можна записати як [219]:

$$l_i = \left(\frac{\omega_i}{\varphi_i} + \frac{F_i}{\varphi_i} - \frac{\omega_i}{\varphi_i^2} \right) \cdot \tau - \frac{\omega_i}{2\varphi_i} \cdot \tau^2 + \left(\frac{\omega_i}{\varphi_i^3} - \frac{F_i}{\varphi_i^2} - \frac{\omega_i}{\varphi_i^2} \right) (1 - \exp(-\varphi_i \cdot \tau)) \quad (5.21)$$

В якості прикладу розглянуто процес просочення карбонізованих ВВКМ розплавом кремнію. Пориста структура ВВКМ представлена розподілом (5.11) по чотирьох характерних групах пор. Кінетичні характеристики розплаву кремнію приведені в [204]. Залишковий тиск вакуумування складав 0,001 МПа.

Розрахункові параметри процесу просочення представлені на рисунку 5.1. Залежність глибини l проникнення розплаву кремнію по товщині карбонізованого ВВКМ має істотно нелінійний характер.

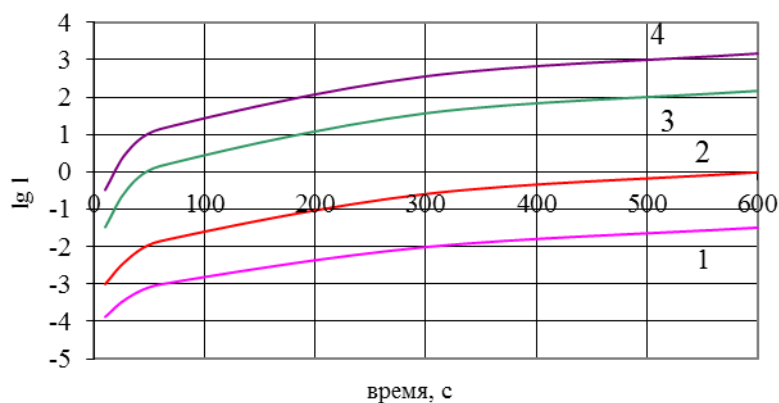


Рис. 5.1 Залежність глибини проникнення розплаву кремнію по товщині карбонізованих ВВКМ від часу просочення (середній радіус пори: 1 – $r_1 = 0,0085$ мкм; 2 – $r_2 = 0,713$ мкм; 3 – $r_3 = 3,850$ мкм; 4 – $r_4 = 26,5$ мкм.

У перші 50 секунд глибина l досягає до 30% граничної глибини проникнення. При подальшій витримці глибина проникнення розплаву кремнію плавно збільшується і при тривалості 600 секунд досягає граничного значення.

Масу розплаву кремнію в пористому тілі визначають з урахуванням рішення (5.21) по формулі:

$$m_{Si}^{\Sigma} = \sum_{i=1}^N \left(r_i^{cp} + 2\tau \cdot V_{диф} \right) \cdot \pi \cdot r_i^{cp} \cdot \ell_i \cdot \rho \cdot R_i, \quad (5.22)$$

де N - число локальних максимумів на порограмі ($N = 4$);

$V_{диф}$ - швидкість дифузії рідкого кремнію в стінку пори.

Маса вуглецю в розплаві кремнію, що знаходиться в порах, може бути визначена як:

$$m_{Si}^{\Sigma} = \sum_{i=1}^N 2\pi \cdot r_i^{cp} \cdot \ell_i \cdot \rho \cdot V_{раст} \cdot \tau^{0,5} \cdot R_i, \quad (5.23)$$

де $V_{расм}$ – коефіцієнт швидкості розчинення вуглецю в рідкому кремнії.

Рідкий кремній реагує з розчиненим вуглецем, і вуглець взаємодіє з рідким кремнієм, що поступив через стінки пор, з утворенням карбїду по рівнянню



З урахуванням процесу (5.24) масу вільного кремнію в пористому просторі вуглецевого композиційного матеріалу можна розрахувати по формулі

$$m_{Si}^{\Sigma} = \sum_{i=1}^N \left(r_i^{cp} - 2 \frac{M_{Si}}{M_C} \cdot V_{расм} \cdot \tau^{0,5} \right) \cdot \pi \cdot r_i^{cp} \cdot \ell_i \cdot \rho \cdot R_i, \quad (5.25)$$

де M_{Si} , M_C - молекулярна маса кремнію і вуглецю відповідно.

Кількість утвореного карбїду кремнію в усьому об'ємі вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу визначають як

$$m_{SiC} = \sum_{i=1}^N 2 \left(V_{расм} \cdot \tau^{0,5} + V_{диф} \cdot \tau \right) \cdot \pi \cdot r_i^{cp} \cdot \ell_i \cdot \frac{M_{Si}}{M_C} \cdot \rho \cdot R_i. \quad (5.26)$$

Маса вільного вуглецю в об'ємі вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу може бути розрахована з використанням виразу:

$$m_C^{св} = \sum_{i=1}^N \left[V - \left(V_i \cdot R_i - 2\pi \cdot r_i^{cp} \cdot V_{диф} \cdot R_i \cdot \ell_i \cdot \tau \right) \right] \cdot \rho_c \quad (5.27)$$

де ρ_c - пікнометрична щільність вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів.

Запропонований підхід апробовано на прикладі силіціювання вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів на основі вуглецевих тканин заводу "Вуглекомполит" і вуглецевих тканин із захисним оксидним покриттям. Хімічний склад силіційованих вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів представлено в таблиці 5.1 [208].

Фактичний хімічний склад силіційованих вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів визначали з використанням розробленої методики, заснованої на хімічних методах. Вміст вільного вуглецю вивчали методом газифікації навішування вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу на повітрі при температурі 1023...1073 К з витримкою до постійної маси. Вміст карбїду кремнію оцінювали по залишку вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу після кип'ячення у водному розчині фтористоводневої, азотної і сірчаної кислот, узятих в співвідношенні 100:10:1 вагових відсотків. Визначення вмісту вільного кремнію виконували по різниці вмісту вуглецю і карбїду кремнію.

Таблиця 5.1

Хімічний склад силіційованих вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів

Силіційований ВВКМ	Хімічний склад, %							
	<i>SiC</i>		<i>Si</i>		<i>C</i>		<i>SiO₂</i>	
	розр.	дослід	розр.	дослід	розр.	дослід	розр.	дослід
Україна «Вуглекомполит»	47,0	45...47	22,1	18...22	27,9	26...28	-	2,8..3,2
Розроблений матеріал	30,0	29...32	5,2	3...5	63,9	60...65	-	0,9..1,2

Основними експлуатаційними характеристиками для силіційованих ВВКМ є щільність, модуль пружності, межі міцності на розтягування і стиск.

Основні характеристики силіційованих ВВКМ представлено в таблиці 5.2.

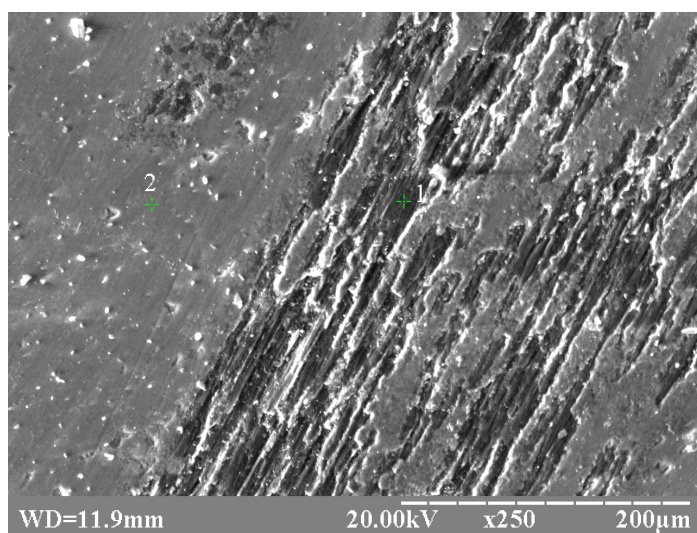
Пружні і характеристики міцності розробленого матеріалу в середньому на 100 % перевищують силіційовані ВВКМ на основі волокон без захисного покриття.

Таблиця 5.2

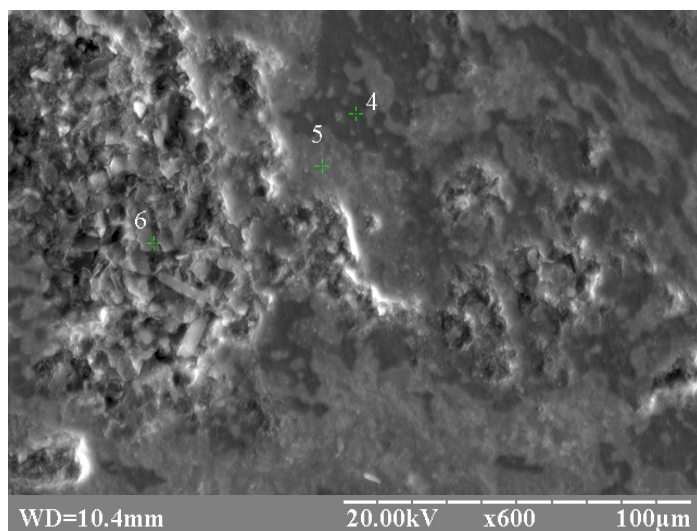
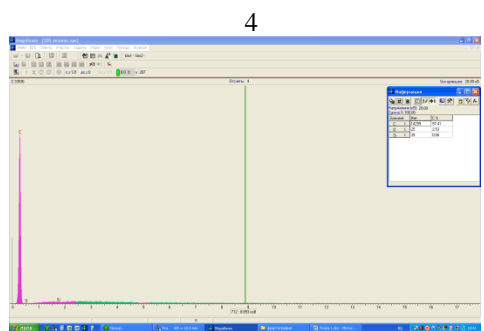
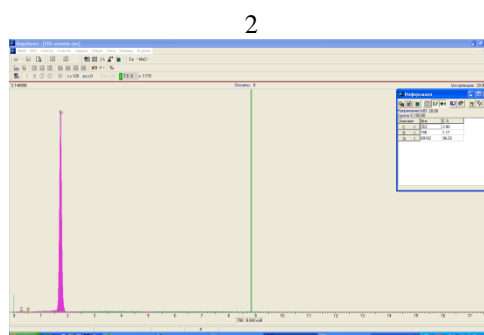
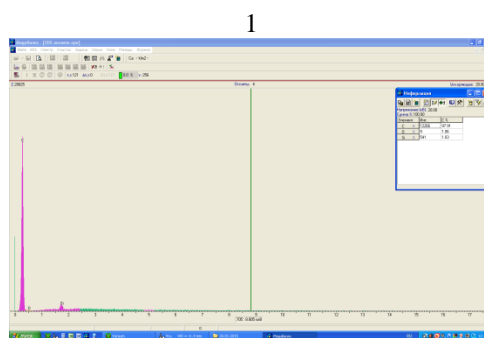
Фізико-механічні характеристики силіційованих ВВКМ, які визначено перпендикулярно напрямку пресування

Силіційований ВВКМ	Щільність, $\times 10^3$ кг/м ³	Модуль пружності, ГПа		Межа міцності на стиск, МПа		Межа міцності на розтягування, МПа	
		Розр.	Дослід	Розр.	Дослід	Розр.	Дослід
Україна Вуглекомполит»	2,56-2,65	47	45-65	140	130-140	260	200-250
Розроблений матеріал [213]	2,23-2,31	125	114-119	238	250-270	496	550-580

Структура розробленого силіційованого ВВКМ на основі волокон із захисним покриттям представлена на рисунку 5.2.



а) Область з вуглецевими волокнами



б) Область матричного матеріалу

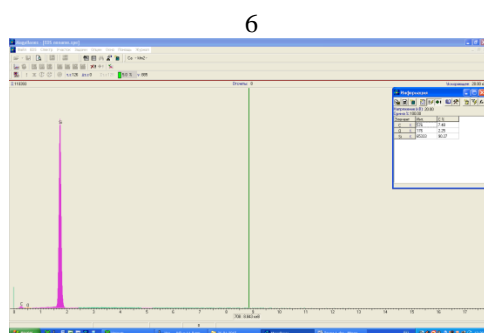
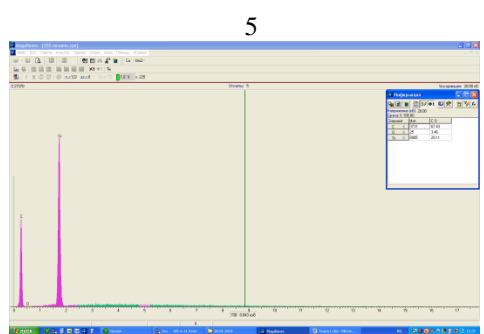


Рис. 5.2 Структури силіційованих ВВКМ

У точці 1 (рис. 5.2) розташовані вуглецеві волокна (97,9 % C) із захисним покриттям SiO_2 (2,1 %). У точці з номером 2 в об'ємі матриці знаходиться кремній, що не прореагував (91,8 %) з включеннями карбіду кремнію (5,8 %) і SiO_2 (2,4 %). У точці з номером 4 знаходиться матричний матеріал із структурою скловуглецю (99,8 %) з включеннями карбіду кремнію (0,12 %). У точці 5 знаходиться матричний матеріал із складом: 56,4% SiC, 37,0% C та 6,6 % SiO_2 . У точці 6 міститься вільний кремній 80,6 %, SiC – 14,9 і SiO_2 – 4,5 %.

Силиційований ВВКМ характеризується досить високою стійкістю до дії різних агресивних середовищ: концентрованих киплячих кислот, розчинів лугів і солей (табл. 5.3).

Таблиця 5.3

Стійкість силиційованого ВВКМ в агресивних середовищах

Реагент	Концентрація, %	Температура середовища, К	Тривалість випробування, доба	Втрата маси, %
Соляна кислота	34	кипіння	60	0,02
Оцтова кислота	98	кипіння	60	0,01
Фосфорна кислота	98	кипіння	60	0,10
Сірчана кислота	98	295	60	0,50
Азотна кислота	63	295	60	0,14
Азотна кислота	80	295	60	0,50
Мурашина кислота	100	373	60	0,01
Плавикова кислота	42	393	30	1,5
Метилхлорид	100	393	60	0,01
Оцтовий ангідрид	70	295	200	0,09
Етилацетат	50	313	300	0,05

5.3 Вакуумно - компресійне просочення

Вакуумно - компресійне просочення відрізняється від інфільтрації додатком надмірного тиску $P_{вн}$ над поверхнею рідини, в яку занурено зразок. В цьому випадку зовнішній надмірний тиск враховується додатковим доданком до величини ω :

$$\omega = -g - \frac{P_{ост}}{l_o \rho} + \frac{P_{вн}}{l_o \rho} . \quad (5.28)$$

Вакуумно-компресійним методом реалізовано просочення фторопластовою суспензією. Розмір мікрочасток фторопласту Ф4 в суспензії не перевищують 0,01 мкм, а вміст Ф4 в суспензії складає 20...25 %.

Просочення реалізоване в гідростаті, що забезпечує тиск просочення до 700 МПа. На рисунку 5.3 представлена залежність відносної міри просочення від величини зовнішнього тиску.

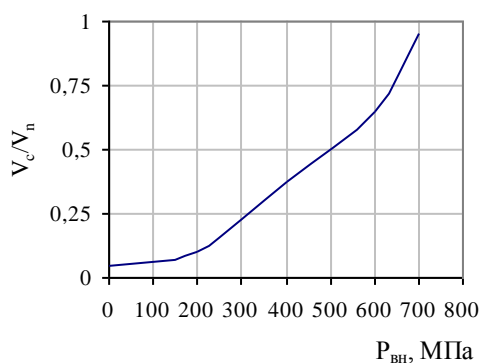


Рис. 5.3 Залежність міри просочення від тиску (V_c – об'єм суспензії в пористій структурі, V_n – об'єм пор).

Коефіцієнти тертя ВКМ, просочених фторопластовою суспензією, визначалися на машині тертя СМТ-1М по системі диск-колодка. На рисунку 5.4 представлена залежність коефіцієнтів тертя від міри просочення суспензією Ф4.

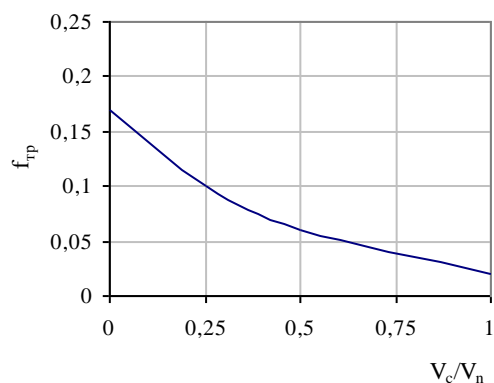


Рис. 5.4 Залежність коефіцієнта тертя ВВКМ від міри просочення Φ_4 .

З аналізу даних рисунка 5.4 витікає, що коефіцієнт тертя просочених ВКМ знижується в 6,8 разу.

5.4 Ущільнення пористих вуглецевих композиційних матеріалів з газової фази

5.4.1 Гомогенно-гетерогенні процеси

Ущільнення вуглецевих пористих матеріалів є гомогенно-гетерогенним процесом, який супроводжується комплексом об'ємних реакцій і утворенням на нагрітих поверхнях твердої фази, - піровуглецю. В якості реакційних газів використовуються вуглеводні. Найбільш широке застосування отримали процеси ущільнення з використанням природного газу.

Процес ущільнення пористих матеріалів шляхом осадження вуглецю з газової фази на нагрітих поверхнях може розглядатися як рост нової фази. Першими роботами в цьому напрямі є відомі роботи П. А. Теснера із співавторами [131, 155, 159, 165]. За їх уявленням утворення нової фази відбувається в результаті формування початкових зародків з подальшим їх ростом до повного заповнення поверхні, при цьому утворення зародків відбувається в точках поверхні, що мають максимальну енергію.

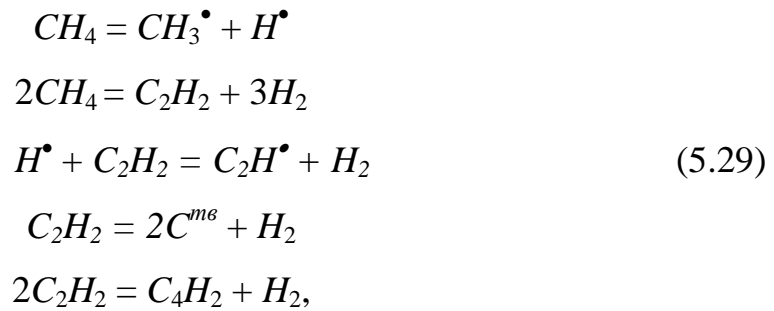
Значний вклад в теорію і практику утворення нової твердої фази заданої структури внесли роботи Б.В.Дерягина і Д.В.Федосеева, які розглядали цей процес з позицій теорії нуклеацій і поверхневих явищ [157].

У загальному випадку процес утворення вуглецю з газової фази супроводжується складними хімічними і фізичними явищами, що відбуваються як в об'ємі, так і на нагрітій поверхні. При цьому тверда фаза вуглецю може утворюватися як при піролізі початкового реакційного газу, так і продуктів його розкладання в об'ємі реактора. Об'ємні процеси характеризуються системою взаємозв'язаних послідовних і паралельних реакцій. Дуже важливим є встановлення адекватної схеми протікання хімічних реакцій і їх механізмів.

Механізм складної хімічної реакції представляється деякою послідовністю елементарних реакцій, складання яких дозволяє отримати стехіометричне рівняння хімічної реакції (підсумкове рівняння). Нині завдання за визначенням механізму і кінетики складних хімічних реакцій вирішуються експериментальними методами. Проте представляється можливим серед висунених апіорі кінетичних моделей знайти одну, що якнайкраще розкриває суть хімічного процесу. При цьому дуже важливим є вибір можливих механізмів протікання складної хімічної реакції і виведення кінетичних рівнянь. Інтуїтивні міркування не забезпечують обгрунтованого вибору повної системи елементарних реакцій. Тому виникає наполеглива необхідність використання формалізованих методів рішення поставленої задачі. Формалізовані методи базуються на стехіометричному аналізі реакційної системи. Застосування стехіометричного аналізу дозволяє визначити можливі реакції серед усіх молекулярних видів реакційної системи і на їх основі побудувати можливий механізм складної хімічної реакції [158].

У об'ємі термохімічного реактора відбуваються реакції розкладання метану і утворення радикалів метилу CH_3^\bullet , етинілу C_2H^\bullet і вуглеводнів

різного хімічного складу. Радикали, утворені при розкладанні метану, є досить активними. Взаємодіючи один з одним і іншими вуглеводнями, вони роблять істотний вплив на кінетику процесу піролізу метану. У загальному випадку сукупність хімічних реакцій об'ємних процесів піролізу метану можна представити наступною схемою



де C^{m6} – технічний вуглець у вигляді зародкових утворень сажі.

Систему рівнянь (5.29) можна записати у вигляді формалізованої схеми, що містить сукупність послідовних і паралельних реакцій, що мають місце в об'ємі реактора [289]:

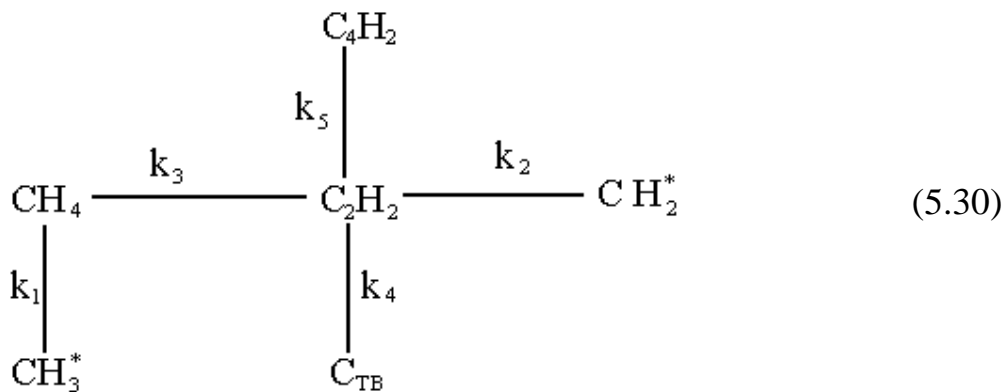
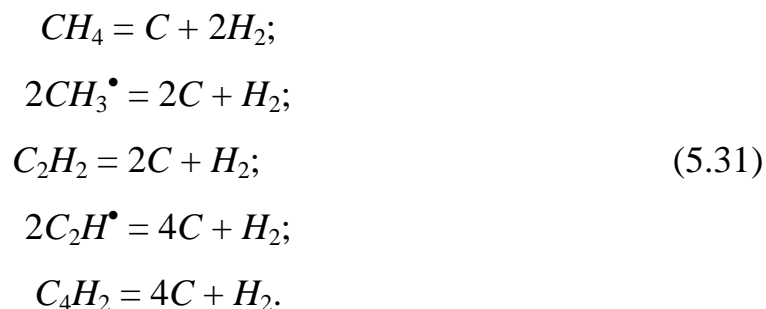


Схема (5.30) характеризує хімічні процеси, що відбуваються в об'ємі реакційного простору при ущільненні пористих композиційних матеріалів.

Метан і продукти його гомогенного розкладання (5.29) дифундують до поверхні композиту і в його пористу структуру. При цьому на усіх

нагрітих поверхнях відбуваються гетерогенні реакції з утворенням твердої фази - піролітичного вуглецю або пірографіту [162, 163].



Технічний вуглець C^{me} , який утворюється в результаті гомогенного піролізу метану, також дифундує в пористу структуру композиційного матеріалу. При цьому порушується структура піролітичного вуглецю і, як наслідок, знижуються фізико-механічні властивості ущільненого композиту.

Для опису кінетики процесу гомогенного піролізу метану необхідно скласти п'ять диференціальних рівнянь, що відповідають п'яти незалежним хімічним реакціям.

5.4.2 Розробка кінетичної моделі гомогенного розкладання метану в закритому реакторі

Нестационарна модель розкладання метану описує фазовий склад середовища в закритому реакторі при постійній температурі. У основу моделі покладена схема розкладання метану, представлена співвідношенням (5.30).

Згідно (5.30) запишемо швидкості зміни впродовж часу утворення початкових і кінцевих продуктів реакцій [237].

Швидкість утворення продукту C :

$$\frac{dx}{dt} = k_3(a - x - b).
 \tag{5.32}$$

Швидкість утворення продукту B :

$$\frac{db}{dt} = k_1(a - x - b). \quad (5.33)$$

Швидкість розкладання продукту A :

$$\frac{d(x+b)}{dt} = (k_1 + k_3)(a - x - b). \quad (5.34)$$

Швидкість розкладання продукту C :

$$\frac{d(x-d-e-f)}{dt} = k_3(a - x - b) - (k_2 + k_4 + k_5)(x - d - e - f), \quad (5.35)$$

де a – початкова кількість речовини A ;

x, b, e, d, f – кількість утвореної речовини C, B, E, D і F відповідно;

k_1, k_2, k_3, k_4, k_5 – константи швидкостей утворення речовини B, E, C, D

і F відповідно;

t – час.

Складаючи почленно (5.32) з (5.33), отримаємо

$$\frac{dP}{dt} = (k_1 + k_3)(a - P), \quad (5.36)$$

де $P = x + b$.

Інтегруючи (5.36), отримаємо

$$a - P = a \cdot e^{-(k_1+k_3)t}. \quad (5.37)$$

Підставляючи рішення (5.37) в (5.35), отримаємо

$$\frac{dq}{dt} = k_3 a \cdot e^{-k_{13}t} - k_{245}q, \quad (5.38)$$

де $q = x - d - e - f$;

$$k_{13} = k_1 + k_3;$$

$$k_{245} = k_2 + k_4 + k_5.$$

Після інтеграції (5.38) матимемо:

$$q = \frac{ak_3}{k_{245} - k_{13}} (e^{-k_{13}t} - e^{-k_{245}t}) \quad (5.39)$$

Для визначення констант швидкостей k_i необхідно встановити співвідношення між константами і кількостями продуктів, що беруть участь в реакціях.

Використовуючи для цієї мети співвідношення (5.32) – (5.35) матимемо

$$\frac{e}{f} = \frac{k_2}{k_5}; \quad \frac{e}{d} = \frac{k_2}{k_4}; \quad \frac{f}{d} = \frac{k_5}{k_4}. \quad (5.40)$$

Із співвідношень (5.37), (5.38), (5.39) з урахуванням (5.40) отримаємо вираз для визначення констант швидкостей:

$$\begin{aligned} k_1 &= -\frac{b}{(b+x)t} \ln \frac{a-x-b}{a}; \\ k_3 &= -\frac{x}{(b+x)t} \ln \frac{a-x-b}{a}; \\ k_2 &= \frac{e}{(e+f+d)t} \ln \frac{x-d-e-f}{k_3at} \quad ; \\ k_4 &= \frac{d}{(e+f+d)t} \ln \frac{x-d-e-f}{k_3at} \\ k_5 &= \frac{f}{(e+f+d)t} \ln \frac{x-d-e-f}{k_3at} \end{aligned} \quad (5.41)$$

Отже, визначивши на момент часу t склад газів в закритому реакторі, тобто визначивши значення x , b , d , e , f нескладно по (5.41) вичислити константи швидкостей, що визначають кінетику реакцій схеми (5.30).

Методом газової хроматографії встановлено компонентний склад газів, що відходять з реактора, в якому реалізований процес осадження піровуглецю з природного газу. Для газової хроматографії використовувався хроматограф "Газохром". З урахуванням результатів газової хроматографії розрахунково експериментальним шляхом встановлено компонентний склад реакційних газів в об'ємі реактора який представлено в табл. 5.4. (без врахування водню та домішок).

Таблиця 5.4

Компонентний склад реакційних газів в об'ємі реактора (відносні долі)

Температура, К	Метан	Метил	Ацетилен	Етиніл	Сажа	Важкі вуглеводні
	a	b	x	e	d	f
1323	1,000	0,008	0,120	0,008	0,010	0,090
1373	1,000	0,010	0,123	0,009	0,011	0,092

За формулами (5.41) вчислено константи швидкостей природного газу і утворення реакційних газів в об'ємі реактора. Розрахункові дані представлено в табл. 5.5.

Таблиця 5.5

Значення констант швидкостей утворення реакційних газів в об'ємі реактора

Температура, К	Метил $k_1(\cdot 10^3)$	Етиніл $k_2(\cdot 10^3)$	Ацетилен $k_3(\cdot 10^3)$	Сажа $k_4(\cdot 10^3)$	Важкі вуглеводні $k_5(\cdot 10^3)$
1323	0,672	1,951	1,427	2,438	21,947
1373	0,840	2,218	1,466	2,711	22,678

Якщо визначені константи швидкостей газозфазних реакцій (5.41) то нескладно визначити газовий склад закритого реактора на будь-який момент часу. Вміст продуктів реакцій визначиться співвідношеннями:

$$\begin{aligned}x &= \frac{ak_3}{k_{13}}(1 - e^{-k_{13}t}); \\b &= \frac{ak_1}{k_{13}}(1 - e^{-k_{13}t}); \\e &= \frac{k_{23}a \cdot y}{W}; \\f &= \frac{k_{35}a \cdot y}{W}; \\d &= \frac{k_{34}a \cdot y}{W},\end{aligned}\tag{5.42}$$

$$\begin{aligned}\text{де } k_{23} &= k_2 + k_3; & k_{35} &= k_3 + k_5; & k_{34} &= k_3 + k_4; \\y &= k_{245}(1 - e^{-k_{13}t}) - k_{13}(1 - e^{-k_{245}t}); \\W &= k_{13}k_{245}(k_{245} - k_{13}).\end{aligned}$$

Виведені формули (5.41) і (5.42) повністю описують гомогенний процес розкладання метану в закритому реакторі в умовах нестационарного режиму при ізотермічному нагріві.

5.5 Розробка моделі процесів ущільнення в круговому проточному реакторі

5.5.1 Виведення дозволяючих рівнянь

Ущільнення композиційних матеріалів піролітичним вуглецем здійснюється в проточних газозфазних реакторах гомогенно-гетерогенного типу. Для таких реакторів важливе значення мають як хімічні реакції в середовищі реакційних газів, так і їх газодинамічні потоки. У зв'язку з цим

моделювання процесу ущільнення повинне дозволяти отримувати повну картину усіх фізико-хімічних процесів, що відбуваються.

У газофазних реакторах гомогенно-гетерогенного типу реалізується конвективно-дифузійне перенесення маси реагуючого газу. Хімічні реакції в об'ємі реактора і на нагрітих поверхнях відбуваються за схемами кінетичних реакцій представлених в (5.29) і (5.31).

Рівняння перенесення речовини в умовах хімічного перетворення в поточному середовищі представляються в наступному вигляді [176, 179]:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{q}_{\text{дифи}} + \operatorname{div} \vec{q}_{\text{конві}} = q_{\text{хімі}}, \quad (5.43)$$

де ρ_i - парціальна щільність реагуючого компонента середовища;

$\vec{q}_{\text{хімі}}$ - питома об'ємна продуктивність процесу хімічного перетворення;

$\vec{q}_{\text{дифи}}$ - вектор питомого потоку дифузійного перенесення маси i -того компонента;

$\vec{q}_{\text{конві}}$ - вектор питомого конвективного перенесення i -того компонента.

Питома об'ємна продуктивність процесів хімічного перетворення визначається законами Ареніуса і діючих мас і може бути представлена співвідношеннями:

$$q_{\text{хімі}} = k_i \cdot \rho_1^{n_1} \cdot \rho_2^{n_2} \cdot \dots \cdot \rho_N^{n_N}, \quad (5.44)$$

де k_i - константа швидкості хімічної реакції;

$N = \sum_{i=1}^N n_i$ - сумарний порядок реакції;

n_i - порядок реакції по i -тій речовині.

Вектор питомого перенесення маси i -тої речовини у разі дифузії і конвекції визначається співвідношеннями:

$$\vec{q}_{\text{диф}i} = -D_{iN} \cdot \nabla \rho_i ; \quad (5.45)$$

$$\vec{q}_{\text{конв}i} = \vec{U} \cdot \rho_i , \quad (5.46)$$

де D_{iN} - коефіцієнт дифузії i -тої речовини в газовому середовищі з N компонентами, $\text{м}^2/\text{с}$;

\vec{U} - вектор швидкості газового потоку, $\text{м}/\text{с}$;

ρ_i - парціальна щільність $\text{кг}/\text{м}^3$;

$\nabla \rho_i = \text{grad} \rho_i$ - градієнт щільності, $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{м})$.

Загальна щільність середовища в окремих місцях реактора визначається сумою:

$$\rho = \sum_{i=1}^N \rho_i , \quad (5.47)$$

де N - кількість компонентів в середовищі.

Виходячи з виразу (5.47) витікає, що сумарне дифузійне перенесення усієї парціальної щільності повинне дорівнювати нулю.

$$\sum_{i=1}^N \text{div} \vec{q}_{\text{диф}i} = 0 . \quad (5.48)$$

Сумарна продуктивність процесу хімічного гомогенного перетворення усіх речовин згідно із законом збереження маси також не може змінити загальної щільності середовища в одиничному об'ємі, тому:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} q_{\text{хими}} = 0. \quad (5.49)$$

З виконання умов збереження загальної маси в одиничному об'ємі (5.47) слідує рівність:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\vec{U} \cdot \rho) = 0. \quad (5.50)$$

Рівняння (5.50) називається рівнянням суцільності поточного середовища. Воно справедливе за умови, що поточні маси середовища не мають розривів.

Іноді рівняння (5.43) записують через молярні концентрації реагуючих речовин, які пов'язані з парціальною щільністю співвідношеннями:

$$C_i = \frac{\rho_i}{M_i}, \quad (5.51)$$

де C_i - молярна концентрація;

M - молекулярна маса.

Для суміші газів молярні концентрації пов'язані з парціальними тисками:

$$C_i = \frac{P_i}{R \cdot T}, \quad (5.52)$$

де P_i - парціальний тиск;

T - абсолютна температура;

R - газова постійна ($R = 8,32$ кДж/моль·град).

Підставляючи співвідношення (5.44) у вираз (5.43), отримаємо рівняння перенесення маси i -того компонента:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \text{div}(\vec{U} \cdot C_i - D_{iN} \cdot \nabla C_i) = k_i \cdot C_1^{n_1} \cdot C_2^{n_2} \dots C_N^{n_N}, \quad (5.53)$$

де $C_i = C_i(\vec{x}, t)$ - концентрація i -тої речовини;

\vec{x} - радіус-вектор даної точки;

t - час.

У тому випадку, коли відбувається хімічна взаємодія речовин і з'являється необхідність дослідження конвективно-дифузійного перенесення кожної речовини, складається система, що містить N рівнянь типу (5.53), записаних для N концентрацій.

У разі застосування для ущільнення композитних матеріалів неізотермічних реакторів зі змінним по довжині тиском до рівняння (5.53) необхідно додати рівняння конвективно-дифузійного перенесення хімічної енергії, рівняння поширення енергії за рахунок конвекції, дифузії, теплопровідності і випромінювання з урахуванням поглинання і внутрішніх джерел, а також рівняння перенесення імпульсів. Спільне рішення усіх рівнянь представляє складне завдання математичної фізики. Тому надалі розглядатиметься процес моделювання тільки для ізотермічного проточного термохімічного реактора з постійним тиском. Для цих умов достатній розгляд тільки одного рівняння (системи рівнянь) конвективно-дифузійного перенесення маси з урахуванням хімічної взаємодії компонентів газової суміші.

Інтеграція рівняння (5.53) припускає що відомо початкові і граничні умови. Початкові умови припускають розподіл концентрації за реакційним обсягом в початковий момент часу:

$$C(\bar{x}, 0) = C(\bar{x}) \quad (5.54)$$

У більшості випадків розподіл $C(\bar{x})$ приймається постійним.

Граничні умови визначають умови масообміну на межі сполучення реакційних газів і стінкою реактора. При цьому важливе значення мають умови хімічної взаємодії на межі, газопроникність межі, її шорсткість і так далі. По аналогії з теплопередачею виділяються чотири способи завдання граничних умов [179].

У разі потреби в рівняння граничних умов додаються члени, що враховують додаткові потоки. Наприклад, термодифузійні або молярні потоки, потоки за рахунок хімічних гетерогенних процесів і тому подібне.

При ущільненні пористих тіл з газової фази в проточних реакторах граничні умови необхідно призначати виходячи з наявності ускладнюючих чинників. Структура поверхні пористого матеріалу має яскраво виражену неоднорідність. Сумарна масова щільність потоку реакційної суміші j_z на межі складається з суми [95]:

$$j_z = q_n \cdot j_n + (1 - q_n) \cdot j_k, \quad (5.55)$$

де q_n - коефіцієнт відносної пористості поверхні, m^2/m^2 .

У виразі (5.55) щільність потоку реакційної суміші на каркас j_k визначиться

$$j_k = D \frac{\partial C}{\partial \Pi} \Big|_{\Gamma} = q_{гхим} \quad , \quad (5.56)$$

де D - коефіцієнт дифузії;

$q_{гхим}$ - швидкість гетерогенної хімічної реакції.

Якщо швидкість реакції задається першим порядком, то отримаємо співвідношення

$$q_{\text{хим}} = k^2 \cdot C_0, \quad (5.57)$$

де k^2 - константа швидкості;

C_0 - концентрація у поверхні.

Для визначення щільності потоку реакційної суміші в об'єм пор необхідно розглянути завдання дифузійної кінетики в порах. В умовах стаціонарності рівняння дифузійного масопереносу реагуючого газу по довжині пори записується у виді [289]

$$r \cdot D \frac{d^2 C}{dl^2} = 2k^2 \cdot f^2(C), \quad (5.58)$$

де r - ефективний радіус пори;

k^2 - константа швидкості гетерогенної реакції по поверхні пори;

$f^2(C)$ - кінетична функція гетерогенних процесів.

Для рівняння (5.58) граничними умовами будуть

$$C|_{l \rightarrow \infty} = 0; \quad (5.59)$$

$$C|_{l \rightarrow 0} = C_0.$$

У цих співвідношеннях перша умова вимагає нульової концентрації у кінці нескінченно довгої пори, друге - умови на поверхні, причому C_0 - концентрація реагенту біля входу в пору.

У разі лінійності функції $f^2(C) \equiv C$ рівняння (5.57) буде звичайним диференціальним рівнянням другого порядку. Його рішення запишеться у виді

$$C = C_1 \cdot \exp(k_1 l) + C_2 \cdot \exp(k_2 l), \quad (5.60)$$

де C_1, C_2 - довільні постійні, які визначено із залученням співвідношень (5.59);

$k_{1,2}$ - корені характеристичного рівняння:

$$k_{1,2} = \pm \sqrt{\frac{2k^2}{r \cdot D}}.$$

Для визначення довільних постійних використовуються граничні умови (5.59).

З першої умови (5.59) виходить, що $C_1 = 0$, а з другого – $C_2 = C_0$. Тоді рішення рівняння (5.60) запишеться у виді:

$$C = C_0 \cdot \exp(-2k^2 / 2D)^{0,5} \cdot l. \quad (5.61)$$

Дифузійний потік в пору задається першим законом Фіка:

$$j_n = D \cdot F \left. \frac{dC}{dl} \right|_{l=0}, \quad (5.62)$$

де $F = \pi \cdot r^2$ – площа поперечного перерізу пори.

Диференціюючи рівняння (5.60) по l і підставляючи отриманий вираз в рівняння (5.62), матимемо

$$j_n = -\pi \cdot r^2 \cdot C_0 \cdot D \cdot (2k^2 / r \cdot D) = -\pi \cdot C \cdot (2k^2 \cdot r^3 \cdot D). \quad (5.63)$$

З урахуванням виразів (5.59), (5.57) і (5.56) сумарна масова щільність потоку на межі, задана рівнянням (5.55), визначатиметься співвідношенням

$$j_2 = C_0 \cdot \left[(1 - q_n) \cdot k^2 - \pi \cdot q_n (2k^2 \cdot r^3 \cdot D) \right] . \quad (5.64)$$

Рівняння (5.64) задає сток реакційного газу на поверхні пористого тіла. Очевидно, що концентрація газового реагенту у поверхні змінюватиметься до тих пір, доки швидкості дифузії з об'єму реактора і стоку відрізнятимуться один від одного. З часом у поверхні встановиться стаціонарна концентрація реакційного газу, швидкості дифузії і стоку будуть рівні. Якщо ухвалити лінійним закон зміни концентрації від ядра реактора до поверхні, то градієнт концентрації визначиться виразом:

$$\frac{dC}{d\Pi} = \frac{C - C_0}{\delta} , \quad (5.65)$$

де δ - товщина дифузійного шару;

Π - нормаль до поверхні.

Умова стаціонарності запишеться у виді:

$$D \frac{dC}{d\Pi} = j_2 . \quad (5.66)$$

Підставляючи рівняння (5.64) і (5.65) у вираз (5.66), отримаємо співвідношення між концентраціями в ядрі потоку і у поверхні реактора:

$$C_0 = \frac{\beta \cdot C}{\left[\beta + (1 - q_n) \cdot k^2 - \pi \cdot q_n (2k^2 \cdot r^3 \cdot D)^{0,5} \right]} , \quad (5.67)$$

де $\beta = D / \delta$ - константа швидкості дифузії.

Співвідношення (5.67) є кінцевим результатом методу рівнодоступних поверхонь Франк-Каменецького, уточнений двохпотокним наближенням для пористих тіл.

Рішення системи (5.53) для газотермічних процесів, заданих схемою (5.30), спричиняє за собою значні математичні труднощі.

Для спрощення системи (5.53) і підвищення ілюстративної наочності в рішенні подібних завдань вводяться наступні допущення:

1. Розглядається круговий циліндричний реактор, для якого усі функції, що описують структуру газових потоків, не залежать від окружної координати.

2. Швидкість газового потоку спрямована уздовж осі реактора, а швидкість дифузії газів уздовж осі дуже мала.

3. Розглядається тільки стаціонарний режим роботи реактора, що встановився і ізотермічний.

4. Усі гомогенні і гетерогенні реакції відповідають першому порядку.

5. Для вирішення завдання застосовується двохпотокний метод рівнодоступних поверхонь, який визначається формулою (5.67).

З урахуванням прийнятих допущень рівняння (5.53) матиме вигляд

$$\frac{d}{dz}(U \cdot C_i) + \frac{2\beta \cdot k^2 \cdot C_i}{R[\beta + (1 - q_n) \cdot k^2 - \pi \cdot q_n (2k^2 \cdot r^3 \cdot D_{iN})^{0.5}]} = W, \quad (5.68)$$

де U - швидкість потоку по осі реактора;

R - радіус реактора;

W_i - швидкість хімічного перетворення i -того компонента газової суміші;

D_{iN} - коефіцієнт дифузії i -того компонента в суміші N газів;

z - координатна вісь, спрямована по осі реактора.

Для реакційної газової суміші з N компонентів співвідношення (5.68) представляють систему N диференціальних рівнянь, записаних для концентрації кожного компонента.

При ущільненні пористих композиційних матеріалів в проточних реакторах шляхом термічного піролізу метану об'ємні реакції описуються схемою (5.30). Враховуючи цю схему, введемо відносні долі розкладання реакційних газів:



Використовуючи відносні долі розкладання (5.69), систему реакцій (5.31) і схему (5.30), концентрації хімічних компонентів реакторних газів визначатимуться співвідношеннями

$$\begin{aligned}
 [CH_4] &= \frac{a \cdot (1 - x - b) \cdot P}{R \cdot T \cdot N}; \\
 [C_2H_2] &= \frac{a \cdot (x/2 - e - f - d) \cdot P}{R \cdot T \cdot N}; \\
 [CH_3^\bullet] &= \frac{a \cdot b \cdot P}{R \cdot T \cdot N}; \\
 [C_2H^\bullet] &= \frac{2a \cdot e \cdot P}{R \cdot T \cdot N}; \\
 [C^{m\theta}] &= \frac{a \cdot d \cdot P}{R \cdot T \cdot N}; \\
 [C_4H_2] &= \frac{4a \cdot f \cdot P}{R \cdot T \cdot N},
 \end{aligned}
 \tag{5.70}$$

де $[A]$ - знак концентрації речовини А, моль/м³;

a - об'ємна витрата метану, моль/с;

P - тиск в реакторі, Па;

N - загальне число молей усіх реакторних газів, що проходять через заданий переріз реактора в одиницю часу, моль/с;

T - абсолютна температура, К.

Підставляючи вирази (5.70) в рівняння (5.68), отримаємо систему з шести рівнянь відносно п'яти невідомих:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} [U(1-x-b)] + \Omega_6(1-x-b) &= (k_1 + k_3) \cdot (1-x-b); \\ \frac{d}{dz} [U(x/2 - e - f - d)] + \Omega_3(x/2 - e - f - d) &= \quad ; \\ k_3(1-x-b) - (k_2 + k_4 + k_5) \cdot (x/2 - e - f - d) / 4 & \\ \frac{d}{dz} (U \cdot b) + \Omega_1 \cdot b &= k_1 \cdot (1-x-b); \quad (5.71) \\ \frac{d}{dz} (U \cdot e) + \Omega_2 \cdot e &= k_2 \cdot (x/2 - e - f - d) / 2; \\ \frac{d}{dz} (U \cdot f) + \Omega_5 \cdot f &= k_5 \cdot (x/2 - e - f - d) / 4; \\ \frac{d}{dz} (U \cdot d) + \Omega_4 \cdot d &= k_4 \cdot (x/2 - e - f - d), \end{aligned}$$

$$\text{де } \Omega_k = \frac{2\beta_k \cdot k_k^2}{R \cdot [\beta_k + (1 - q_n) \cdot k_k^2 - \pi \cdot q_n (2k_k^2 \cdot r^3 \cdot D_{kN})^{0,5}]} \cdot$$

Для нормалізації системи (5.71) необхідно скласти перші два рівняння і представити у виді, дозволеному відносно похідних:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz}(U \cdot x) &= 2\{\Omega_1 \cdot b + \Omega_2 \cdot e + \Omega_4 \cdot d + \Omega_5 \cdot f - (1 - x - b) \cdot \\ & (2k_1 + 2k_3 - \Omega_6) - (\frac{x}{2} - e - f - d)(\frac{k_2}{4} + \frac{3}{4}k_4 - \Omega_3)\} ; \\ \frac{d}{dz}(U \cdot b) &= k_1(1 - x - b) - \Omega_1 \cdot b ; \\ \frac{d}{dz}(U \cdot e) &= \frac{k_2}{2}(\frac{x}{2} - e - f - d) - \Omega_2 \cdot e ; \\ \frac{d}{dz}(U \cdot f) &= \frac{k_5}{4}(\frac{x}{2} - e - f - d) - \Omega_5 \cdot f ; \\ \frac{d}{dz}(U \cdot d) &= k_4(\frac{x}{2} - e - f - d) - \Omega_4 \cdot d . \end{aligned} \quad (5.72)$$

Система (5.72) є математичною моделлю проточного термохімічного реактора ізотермічного типу з урахуванням конвективно-дифузійного масопереносу реакційних газів, що хімічно реагують в об'ємі і на нагрітих поверхнях. В якості реакційних газів використовуються вуглеводи, система хімічних реакцій яких представлена співвідношеннями (5.29).

Спрощення системи (5.72) можливо наступним шляхом. Для різних інтервалів температур піролізу метану швидкості гомогенних реакцій матимуть різні значення. У зв'язку з цим в схемі (5.30) обнуляються константи швидкостей тих реакцій, впливом яких можна нехтувати.

Для визначення констант швидкостей гомогенних процесів необхідно побудувати деякий алгоритм, що враховує дослідну концентрацію реакторних газів на різні моменти часу. У будь-якому проточному стаціонарному реакторі час протікання реакцій безпосередньо пов'язаний і однозначно визначається швидкістю транспорту реакційної газової суміші. Отже, відбираючи проби в різних по довжині реактора точках, отримаємо дослідні концентрації на різні моменти часу протікання реакцій. Такий спосіб відбору проб ідентичний відбору проб в замкнутому реакторі на різні моменти часу.

5.5.2 Рішення системи дозволяючих рівнянь

Аналітичне рішення системи (5.72) не представляється можливим, тому застосуємо метод послідовних наближень [178].

Метод послідовних наближень досить ефективний для вирішення систем, дозволених відносно похідних.

Нехай $\Psi_{mk}(x)$ – k – те наближення рішення системи рівнянь для m – ної функції, точне рішення якої $\Psi_m(x)$. В цьому випадку справедлива наступна оцінка:

$$|\Psi_{mk}(x) - \Psi_m(x)| \leq \frac{A}{n\alpha} \sum_{p=k+1}^{\infty} \frac{(n\alpha|x-\xi|)^p}{p!}, \quad (5.73)$$

де ξ – початкове значення x , через яке проходить шукане рішення;

A – максимальне значення функцій, що стоять в правій частині системи;

α – деяка обмежена постійна;

n – число невідомих функцій.

Як випливає з оцінки (5.73), погрішність методу послідовних наближень з точністю по постійних не перевершує $|x-\xi|^p$. Тому, чим менше інтервал інтеграції по X , тим більше точне рішення ми матимемо.

З цією метою рішення системи (5.73) робитимемо окремо для кожної характерної ділянки реактора. Загальне рішення системи (5.73) матиме вигляд [178]:

$$x = \sum_{k=1}^{\infty} \eta_{xk}; \quad b = \sum_{k=1}^{\infty} \eta_{bk}; \quad e = \sum_{k=1}^{\infty} \eta_{ek}; \quad f = \sum_{k=1}^{\infty} \eta_{fk}; \quad d = \sum_{k=1}^{\infty} \eta_{dk}, \quad (5.74)$$

де

$$\eta_{xk} = \int_0^z W_x(z, \eta_{xk-1}, \eta_{bk-1}, \eta_{ek-1}, \eta_{fk-1}, \eta_{dk-1}) dz;$$

$$\eta_{bk} = \int_0^z W_b(z, \eta_{xk-1}, \eta_{bk-1}, \eta_{ek-1}, \eta_{fk-1}, \eta_{dk-1}) dz ;$$

$$\eta_{ek} = \int_0^z W_e(z, \eta_{xk-1}, \eta_{bk-1}, \eta_{ek-1}, \eta_{fk-1}, \eta_{dk-1}) dz ;$$

$$\eta_{fk} = \int_0^z W_f(z, \eta_{xk-1}, \eta_{bk-1}, \eta_{ek-1}, \eta_{fk-1}, \eta_{dk-1}) dz ;$$

$$\eta_{dk} = \int_0^z W_d(z, \eta_{xk-1}, \eta_{bk-1}, \eta_{ek-1}, \eta_{fk-1}, \eta_{dk-1}) dz ;$$

$$W_x = \frac{2}{V} \left\{ (1 - \eta_{xk} - \eta_{bk}) [\Omega_6 - S(k_1 + k_2 + 2k_3)] + \left(\frac{\eta_{xk}}{2} - \eta_{ek} - \eta_{fk} - \eta_{dk} \right) \left[\Omega_3 + S \left(\frac{k_2}{2} + \frac{3k_4}{4} \right) \right] + \right. \\ \left. + \Omega_1 \eta_{bk} + \Omega_2 \eta_{ek} + \Omega_5 \eta_{fk} + \Omega_4 \eta_{dk} \right\} ;$$

$$W_e = \frac{1}{V} \left[\frac{Sk_2}{2} \left(\frac{\eta_{xk}}{2} - \eta_{ek} - \eta_{fk} - \eta_{dk} \right) - \Omega_2 \eta_{ek} \right] ;$$

$$W_b = \frac{1}{V} [Sk_1(1 - \eta_{xk} - \eta_{bk}) - \Omega_1 \eta_{bk}] ;$$

$$W_f = \frac{1}{V} \left[Sk_5 \left(\frac{\eta_{xk}}{2} - \eta_{ek} - \eta_{fk} - \eta_{dk} \right) - \Omega_5 \eta_{fk} \right] ;$$

$$W_d = \frac{1}{V} \left[S \frac{k_4}{4} \left(\frac{\eta_{xk}}{2} - \eta_{ek} - \eta_{fk} - \eta_{dk} \right) - \Omega_4 \eta_{dk} \right] .$$

Рішення (5.74) застосовне для кожної характерної ділянки реактора.
Відмінність полягатиме в завданні параметрів нульового наближення.

Для першої ділянки застосовні співвідношення:

$$\eta_{x0}^1 = 0 ; \quad \eta_{b0}^1 = 0 ; \quad \eta_{e0}^1 = 0 ; \quad \eta_{f0}^1 = 0 ; \quad \eta_{d0}^1 = 0 . \quad (5.75)$$

Початкові наближення для кожного подальшого i - тої ділянки визначається:

$$\eta_{x0}^i = x_{i-1} ; \quad \eta_{b0}^i = b_{i-1} ; \quad \eta_{e0}^i = e_{i-1} ; \quad \eta_{f0}^i = f_{i-1} ; \quad \eta_{d0}^i = d_{i-1} ; \quad (5.76)$$

$$i = \overline{2, N} ,$$

де $x_{i-1}, b_{i-1}, e_{i-1}, f_{i-1}, d_{i-1}$ – рішення (5.74) для кінця $(i-1)$ – тої ділянки;
 N – число характерних ділянок реактора.

Практична реалізація рішення (5.74) з урахуванням (5.75) і (5.76) найбільш ефективна тільки із залученням ЕОМ. Проте точність наближеного рішення залежить від виду залежності функцій ω ($Z, \eta_{xb}, \eta_{bk}, \eta_{ek}, \eta_{fk}, \eta_{dk}$) по змінній Z . Якщо залежність S від Z нам відома і однозначно визначається геометричною формою реактора, то залежність V представляє суцільну функцію:

$$V = V(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3, \Omega_4, \Omega_5, \Omega_6, x, b, e, f, d) . \quad (5.77)$$

Природно, що вираз (5.77) приведе до розробки складного алгоритму вчислень за формулами (5.74), в якому з'явиться другий цикл послідовних наближень по уточненню значень V .

Враховуючи, що міра розкладання метану в термохімічних реакторах досить невелика, з незначною погрішністю можна прийняти, що значення V в межах кожної характерної ділянки є постійним і ступінчасто змінюється при переході від однієї ділянки до іншого.

Для визначення часу, впродовж якого газ знаходиться в реакторі, необхідно використовувати співвідношення для лінійної швидкості потоку:

$$U = \frac{dL}{dt} = \frac{Q}{S} , \quad (5.78)$$

де U – лінійна швидкість потоку, м/с;

L – шлях потоку, м;

Q – об'ємна витрата газу, м³/с;

S – площа поперечного перерізу реактора, м².

Інтегруючи вираз (5.78) за часом від нуля до t і шляхом потоку від початку до кінця реактора, отримаємо:

$$t = \int_0^{L_p} \frac{SdL}{Q}. \quad (5.79)$$

Для осесиметричного реактора з лінійною залежністю що утворюється від довжини, площа поперечного перерізу реактора визначиться по формулі:

$$S(L) = S_1 + S_2 z + S_3 z^2, \quad (5.80)$$

де $S_1 = \pi \left[(R_H^H)^2 - (R_B^H)^2 \right]; S_2 = \frac{\pi}{H} \left[2R_B^H (R_B^H - R_B^K) - 2R_H^H (R_H^H - R_H^K) \right];$

$$S_3 = \frac{\pi}{H} \left[(R_H^H - R_H^K)^2 - (R_B^H - R_B^K)^2 \right]; R_H^H, R_H^K - \text{зовнішні радіуси початку і кінця}$$

реактора; R_B^H, R_B^K - внутрішні радіуси початку і кінця реактора;

H - довжина реактора.

Враховуючи, що реактор має складну геометричну форму, представляється доцільним робити обчислення інтеграла (5.79) по окремих характерних ділянках реактора. В цьому випадку час реакції визначиться по співвідношенню:

$$t = \sum_{i=1}^N t_i, \quad (5.81)$$

де $t_i = \frac{1}{Q_i} \left(S_1^i L_i + S_2^i \frac{L_i^2}{2} + S_3^i \frac{L_i^3}{3} \right); L_i - \text{довжина } i - \text{ої ділянки реактора};$

Q_i - об'ємна витрата газу на i - тій ділянці.

Співвідношення (5.81) отримане за умови постійності об'ємної витрати газу на кожній ділянці реактора.

5.6 Моделювання низькотемпературного заповнення пористої структури в плоскому реакторі проточного типу

Розширення сфери застосування вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів залежить від зниження їх собівартості, яка значною мірою визначається енерговитратами. Зниження температури ущільнення пористої структури вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів до 873...973 К шляхом використання зріджених газів дозволяє знайти підхід до проблеми енергозбереження [173, 199].

Питання ущільнення пористої структури вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів розглянуті в роботах [143, 188, 190]. Проте в цих роботах не розглянута реальна структура пор вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів і не дана оцінка її впливу на процес ущільнення. У роботі [95] зроблена спроба урахування пористої структури в процесі ущільнення вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів. Пориста структура була представлена ефективною пористістю з характерним радіусом усередненої пори.

Диференційне рівняння перенесення реакційного газу в модельній порі з ефективним радіусом r в умовах його розкладання на поверхні пори запишеться у виді [95]:

$$\frac{d^2C}{d\ell^2} = \frac{2k}{r \cdot D} \cdot C, \quad (5.82)$$

де C – концентрація реакційного газу;

ℓ – координата по довжині пори;

k – константа швидкості розкладання реакційного газу на нагрітій поверхні;

D – коефіцієнт дифузії в порі.

Рівняння (5.82) доповнюється граничними умовами

$$C|_{\ell=0} = C_0^{\text{II}} ; \quad (5.83)$$

$$\left. \frac{dC}{d\ell} \right|_{\ell=h} = 0 , \quad (5.84)$$

де C_0^{II} – концентрація реакційного газу біля входу в пору;

h – половина товщини ($2h$) стінки вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів.

Рішення рівняння (5.82) з урахуванням умов (5.83) і (5.84) має вигляд

$$C(\ell) = C_0^{\text{II}} \cdot \left[\frac{\exp(z \cdot \ell)}{1 + \exp(2z \cdot h)} + \frac{\exp(-z \cdot \ell)}{1 + \exp(-2z \cdot h)} \right], \quad (5.85)$$

де z – корінь характеристичного рівняння.

У рівнянні (5.85) величина z визначається співвідношенням

$$z = \left(\frac{2k}{r \cdot D} \right)^{0,5} . \quad (5.86)$$

Розподіл пор у вуглець-вуглецевих композиційних матеріалах характеризується порограмою, що має чотири характерні групи пор рис. 4.5.

Дифузійні процеси в об'ємі реактора. У об'ємі пористого реактора реалізуються два дифузійні потоки. Один потік реакційного газу спрямований від центру реактора на його безпористу стінку, другий потік реакційного газу - на пористу поверхню вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу.

Потік на безпористу поверхню стінки реактора може бути

визначений методом рівнодоступних поверхонь Франк-Каменецького [156]. В цьому випадку концентрацію реакційного газу на поверхні реактора C_0^P можна розраховувати по формулі

$$C_0^P = \frac{\beta \cdot C}{\beta + k}, \quad (5.87)$$

де C – концентрація реакційного газу в ядрі реактора;
 β – константа швидкості дифузії.

Співвідношення (5.87) враховує питому швидкість розкладання реакційного газу на безпористій поверхні стінки реактора.

На поверхні вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу реакційний газ розкладається на безпористих ділянках, дифундує в пори чотирьох груп з осадженням піролітичного вуглецю на їх поверхні.

З урахуванням викладеного, концентрація реакційного газу на пористій поверхні вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів C_0^II визначається як

$$C_0^II = \frac{\beta \cdot C}{\left[\beta + k \cdot (1 - q_n) + q_n \cdot \pi \cdot \sum_{i=1}^N \Omega_i \right]}, \quad (5.88)$$

де q_n – пористість поверхні вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу;

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

r_i, p_i – середній ефективний радіус і відносна доля i -тої характерної групи пористої структури вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу відповідно; N – число характерних груп пор.

Масоперенос реакційного газу по довжині реактора. Розглядається

плоский реактор шириною b_p і завдовжки L . У центрі, між бічними стінками реактора розташовують плоску пластину вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу шириною b_n і завтовшки $2h$. Реакційний газ (пропан) рівномірно обтікає пластину вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу з обох боків, дифундує з центру потоку пропана на поверхні стінок реактора і пластини вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу. Стінки реактора і пластина вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу нагріті до постійної температури T , при якій пропан розкладається на нагрітих поверхнях з відкладенням твердого осаду - піролітичного вуглецю - відповідно до рівняння



Константу швидкості розкладання рівняння (5.89) задають у вигляді співвідношення Ареніуса

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right), \quad (5.90)$$

де E – енергія активації процесу (5.89); k_0 – передекспонента;
 R – газова постійна.

Диференціальне рівняння перенесення реакційного газу по довжині плоского реактора з урахуванням його розкладання можна записати [199]:

$$\frac{d(C \cdot U)}{dx} = -k \cdot \beta \cdot C \cdot \left[\frac{b_p}{\beta + k} + \frac{b_n}{\beta + k \cdot (1 - q_n) + q_n \cdot \pi \cdot \sum_{i=1}^N \Omega_i} \right], \quad (5.91)$$

де U – швидкість струму реакційного газу по довжині реактора;
 x – координата, спрямована по довжині реактора від входу реакційного газу в реактор.

З рівняння (5.89) виходить:

$$\begin{aligned}
 C_{C_3H_8} &= C_{\text{вх}}^{C_3H_8} \cdot (1 - \alpha) ; \\
 C_{H_2} &= C_{\text{вх}}^{C_3H_8} \cdot 4\alpha ; \\
 U &= U_{\text{вх}} \cdot (1 + 3\alpha) ,
 \end{aligned}
 \tag{5.92}$$

де $C_{\text{вх}}^{C_3H_8}$ – концентрація C_3H_8 на вході в реактор; U – швидкість подачі реакційного газу в реактор; α – питома міра розкладання C_3H_8 по довжині реактора.

З урахуванням співвідношень (5.92) рівняння (5.91) має вигляд:

$$\frac{2(1-3\alpha)}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dx} + \gamma = 0 ,
 \tag{5.93}$$

де

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

Рівняння (5.93) задає міру розкладання пропану по довжині реактора, яке враховує процеси осадження піролітичного вуглецю на стінках реактора і в пористій структурі пластини вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу.

Розділяючи в рівнянні (5.93) змінні і інтегруючи його ліву частину від 0 до α , а праву частину – від 0 до x , з урахуванням малої величини питомої міри розкладання C_3H_8 , матимемо

$$\alpha(x) = 0,25 \left[(1 + 8\gamma \cdot x)^{0,5} - 1 \right] .
 \tag{5.94}$$

У рівняннях (5.87) і (5.88) величина константи швидкості дифузії β невідома. Для її визначення необхідно реалізувати спеціальну методіку. Дослідним шляхом визначити швидкість виходу реакційних газів $U_{\text{вих}}$ і вчислити граничну міру розкладання C_3H_8 на виході з реактора

$$\alpha(L) = \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{U_{6bx}}{U_{ax}} - 1 \right). \quad (5.95)$$

Підставляючи співвідношення (5.94) в рівняння (5.93) для $x = L$ і враховуючи змінні, що входять в рівняння (5.92), отримують

$$\beta = Q + (Q^2 - G)^{0,5}, \quad (5.96)$$

де $Q = F \cdot (b_p - V) + k \cdot (b_n - V)$; $F = k \cdot (1 - q_n) + q_n \cdot \pi \cdot \sum_{i=1}^N \Omega_i$;

$$G = \frac{V \cdot k \cdot F}{V - b_p - b_n} ; V = \frac{U_{ax} [(4\alpha + 1)^2 - 1]}{8k \cdot L}.$$

Експерименти по осадженню піровуглецю в термохімічному реакторі проводили при величині надмірного тиску в його робочому просторі $\Delta P = 350$ Па. Результати експериментів представлено в табл.5.6.

Таблиця 5.6 - Параметри процесу осадження піровуглецю з пропана

№	Середня довжина волокон L , м	Маса волокон, 10^3 , кг		Температура осадження T , К	Тривалість осадження τ , с	Витрата газу Q , 10^5 , м ³ /с
		m_0	m_k			
1	0,056	3,3550	3,4038	900	4500	1,55
2	0,053	2,8548	2,8762	900	2500	0,80
3	0,050	2,1824	2,2042	900	3600	1,10
4	0,050	2,0806	2,1427	930	3600	1,10
5	0,040	2,6317	2,7572	990	3600	0,80
6	0,050	2,8548	2,8762	1000	7000	0,80

За даними таблиці 5.6 використовуючи методику (роздел 2, п 2.8) обчислювали параметри константи швидкості осадження піровуглецю (енергію активації E та передекспоненту k_0), які складають відповідно: $E = 134,316$ кДж/моль та $k_0 = 4,47 \cdot 10^4$.

5.7 Дослідження властивостей піроущільнених ВКМ

Рішення системи (5.72), з урахуванням (5.73) представляється у вигляді трансцендентних рівнянь, рішення яких знаходиться чисельним методом. На рисунку 5.5 представлено розрахункові і експериментальні значення розподілу щільності по товщині ущільненого в ізотермічних умовах вуглецевого композиту.

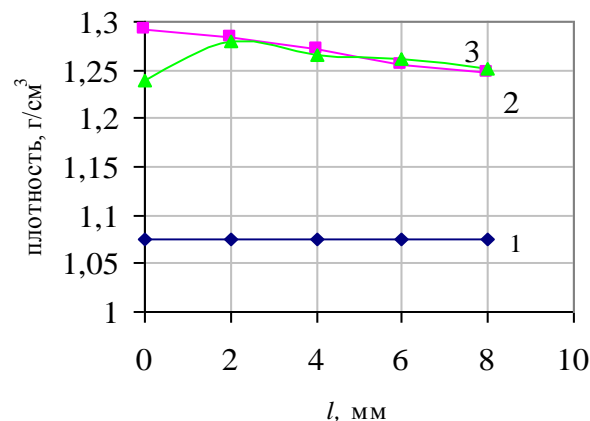


Рис. 5.5 Розподіл щільності по товщині при ущільненні в ізотермічних умовах: 1 - початкова щільність; 2 - розрахункова щільність; 3 - виміряна щільність.

З даних рисунка 5.5 видно, що початкова щільність карбонізованих зразків ВВКМ на основі тканини ТГН-2М має рівномірний розподіл (рис. 5.5 крива 1). Після процесу заповнення пористої структури піровуглецем щільність підвищилася до 1,25...1,30 г/см³. При цьому на поверхні стінки щільність складає 1,30 г/см³, а на глибині 8 мм – 1,25 г/см³ [289].

Розрахункові значення розподілу щільності по товщині стінки ВВКМ практично співпадають з експериментальними значеннями. Представляє безперечний інтерес розподіл піровуглецю по товщині ВВКМ.

Згідно з методикою, викладеною в розділі 2.6.1, проведено пошарове експериментальне визначення вмісту піровуглецю. З цією метою, із зразків, вирізаних з технологічних припусків, були відібрані навішування ВВКМ від кожного шару, починаючи з поверхні і закінчуючи серединою. Відібрані від кожного шару навішування ВВКМ розтиралися до мікропорошку, з розмірами часток не більше 0,05 мм. На установці ДРОН - 2у визначалася величина максимальної інтенсивності віддзеркалення рентгенівських променів від площини (002). Дані по інтенсивності віддзеркалення представлені в таблицях 5.4 і 5.5. Тут же представлені рентгеноструктурні параметри ВВКМ для кожного шару.

Використовуючи значення величин максимальної інтенсивності віддзеркалення рентгенівських променів (I) по тарировочному графіку (розділ 2.6.1, рис. 2.8) визначений вміст піровуглецю в кожному шарі ущільненого ВВКМ. У першому від поверхні шарі вміст піровуглецю знаходиться в межах від 19 до 22 %, а в центральних шарах товщини стінки – 14...16 % (табл. 5.7).

У поверхневому шарі зразка ВВКМ №1 (табл. 5.8) вміст піровуглецю складає 100 %. Цей факт обумовлюється повним заповненням пор поверхневим шаром піровуглецю, заростанням гирла пор надмірним осадженням піровуглецю на поверхні першого шару.

Структура верхнього шару представлена на рис. 5.6. Товщина піровуглецевого, обложеного на доступній поверхні, складає до 250 мкм.

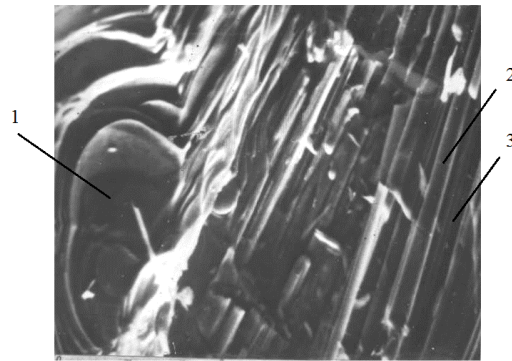


Рис. 5.6 Поверхневий шар піроуцільненого ВВКМ: 1 – піровуглець; 2 – вуглецеве волокно; 3 - карбонізована матриця (x690)

У шарі №2 і №3 вміст піровуглецю складає 32 і 31 % (рис. 5.7). У шарах №4 і №5 вміст піровуглецю знижується до 30 і 28 % (рис. 5.8). У середніх шарах №6 і №7 вміст піровуглецю знижується до 21 % (рис. 5.9).

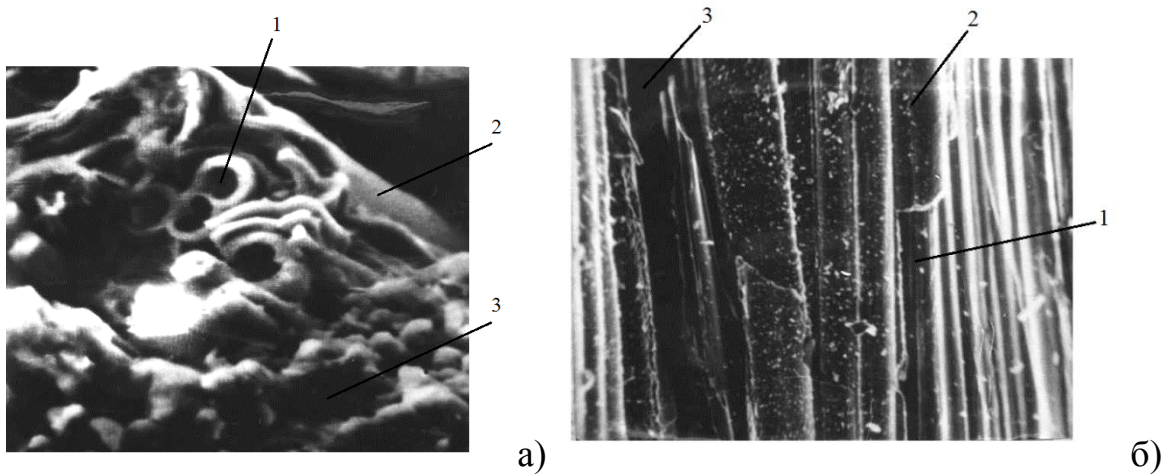


Рис. 5.7 Верхні шари уцільненого ВВКМ: а) перший шар (x1200); б) третій шар (x1000); 1 - вуглецеве волокно; 2 - піровуглець; 3 - карбонізована матриця.

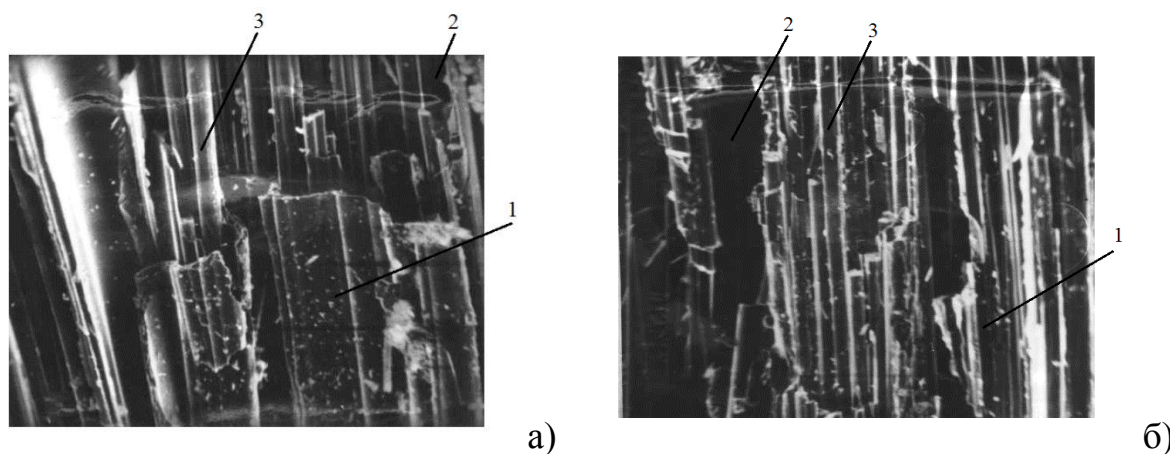


Рис. 5.8 Верхні шари ущільненого ВВКМ: а) четвертий шар (x1000); б) п'ятий шар (x1000); 1 – піровуглець; 2 – карбонізована матриця; 3 – вуглецеве волокно.

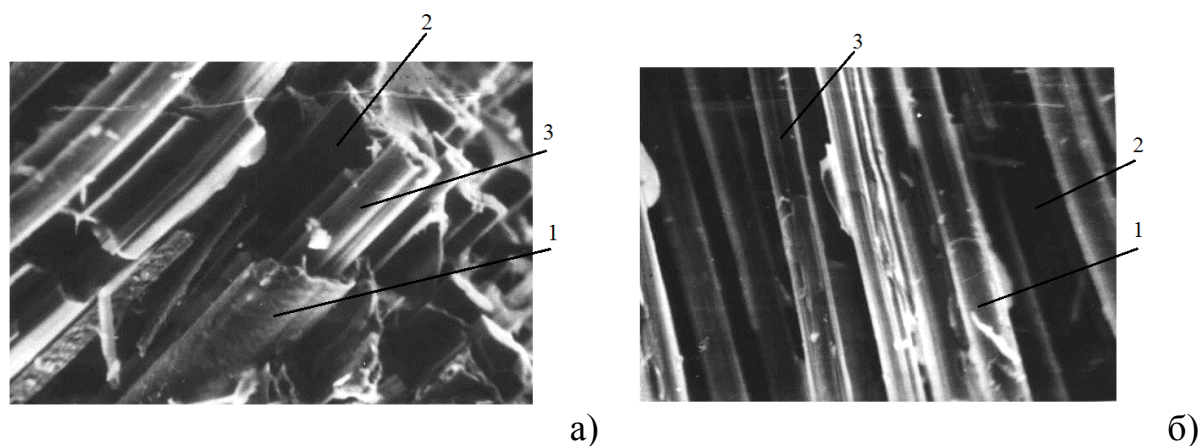


Рис. 5.9 Середні шари ущільненого ВВКМ: а) шостий шар (x2500); б) сьомий шар (x2500); 1 – піровуглець; 2 – карбонізована матриця; 3 – вуглецеве волокно.

Розподіл піровуглецю по товщині, представлені на рис. 5.6...5.9 підтверджується рентгеноструктурним дослідженням, представленими в таблиці 5.8, зразок 1. Підвищений вміст піровуглецю в зразку 1, в порівнянні з розподілом піровуглецю по товщині заготовок, представлених в таблиці 5.7, пояснюється додатковою профілізацією пористої структури в середовищі діоксиду вуглецю (розділ 4 п. 4.5 і 4.6).

Зразки 2 і 3 в поверхневих шарах містять піровуглецю в межах 73...90 %, а в центральних шарах – 19...40 %. Така відмінність вмісту

піровуглецю в об'ємі піроушільнених ВВКМ, представлена в таблиці 5.8 і таблиці 5.7 обумовлюється додатковою профілізацією пористої структури в середовищі діоксиду вуглецю (розділ 4).

Таблиця 5.7

Структурні параметри карбонізованих і піроушільнених заготовок з ВВКМ

№ заготовки	Параметри карбонізованих ВВКМ			Режим ПУ		Пористість після ПУ, %	Рентгеноструктурні параметри, 10^{10} м				Н, мм	Вміст ПУ, %
	Щільність, г/см ³	Вміст зв'язуючого, %	Пористість, %	T, К	τ , год		№ слоя	L _a	L _c	d ₀₀₂		
10	1,05	32,1	34,8	1253 ±15	350	7,9	1	80,6	22,9	3,4796	54	21
							2	78,0	22,3	3,4663	45	18
							4	71,0	21,9	3,4796	42	16
25	1,11	44,0	32,5	1223 ±15	200	13,5	1	66,8	19,7	3,4796	50	19
							3	75,7	20,2	3,4663	45	18
							5	63,1	20,8	3,4930	40	15
18	1,14	40,5	27,2	1273 ±15	200	12,5	1	56,0	15,9	3,4930	48	19
							4	74,0	19,7	3,4930	42	16
							6	53,0	21,4	3,4663	40	15
14	1,09	44,6	30,5	1298 ±15	200	13,3	1	54,7	21,3	3,4796	50	19
							4	90,0	25,3	3,4663	48	18
							6	58,0	24,0	3,4663	39	14
16	1,13	34,9	29,2	1323 ±15	200	11,1	1	70,5	22,5	3,4580	55	22
							4	66,6	19,3	3,4796	48	19
							6	72,0	19,7	3,4796	41	15

Таблиця 5.8

Структурні параметри по товщині стінки піроущільнених ВВКМ в умовах профільованої пористості

№ зразка	Товщина зразка, мм	Номер шару	Структурні параметри, 10^{10} м		Інтенсивність віддзеркалення Н, мм	Вміст ПУ, %
			d_{002}	L_c		
1	16	1	3,4619	26,9	182	100
		2	3,4663	26,2	78	32
		3	3,4796	24,4	76	31
		4	3,4796	27,4	75	30
		5	3,4752	27,4	68	28
		6	3,4885	28,4	65	25
		7	3,4707	28,9	60	21
		14	3,4707	26,8	80	36
2	15	1	3,4443	28,9	160	90
		2	3,4591	26,9	93	42
		3	3,4531	28,9	60	21
		4	3,4443	29,5	55	19
		5	3,4487	26,9	55	19
3	15	1	3,4885	28,8	140	73
		2	3,4575	31,8	90	42
		3	3,4487	31,0	85	40
		12	3,4575	30,2	85	40

Експериментальним шляхом визначено коефіцієнти тертя і інтенсивність зносу для піровуглецевих ВКМ на основі волокон УКН-5000, армованих під кутом $\pm 30^\circ$ до координати x_1 . Триботехнічні

характеристики визначалися в площинах тертя, спрямованих під кутом від 0 до 90 кутових градусів до координати x_1 .



Рис. 5.10 Залежність коефіцієнтів тертя ВВКМ на основі УКН – 5000 (армований $\pm 30^\circ$) від розташування поверхні тертя до напрямку армування



Рис. 5.11 Залежність інтенсивності зносу ВВКМ на основі УКН – 5000 (армований $\pm 30^\circ$) від прихильності поверхні тертя до напрямку армування

На рисунку 5.12 і 5.13 представлено експериментальні значення коефіцієнтів тертя і зносу залежно від нахилу площини тертя до основи тканини «Етан».

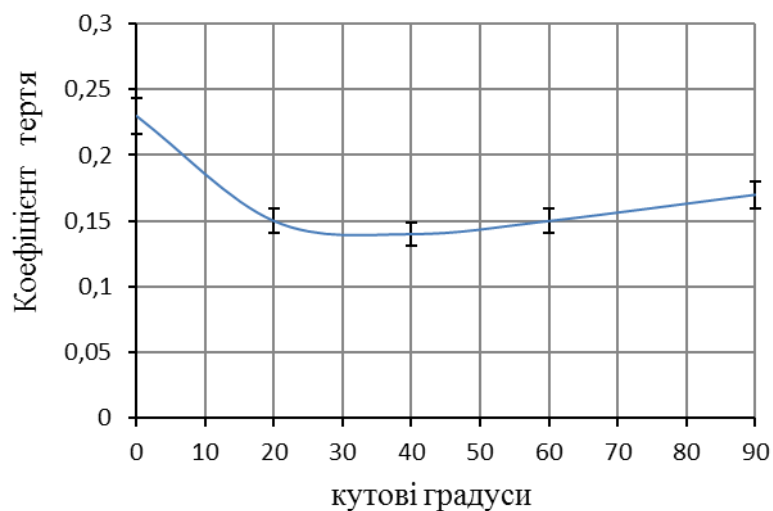


Рис. 5.12 Залежність коефіцієнтів тертя ВВКМ на основі вуглецевої тканини "Етан" від повороту площини тертя по відношенню до ниток основи

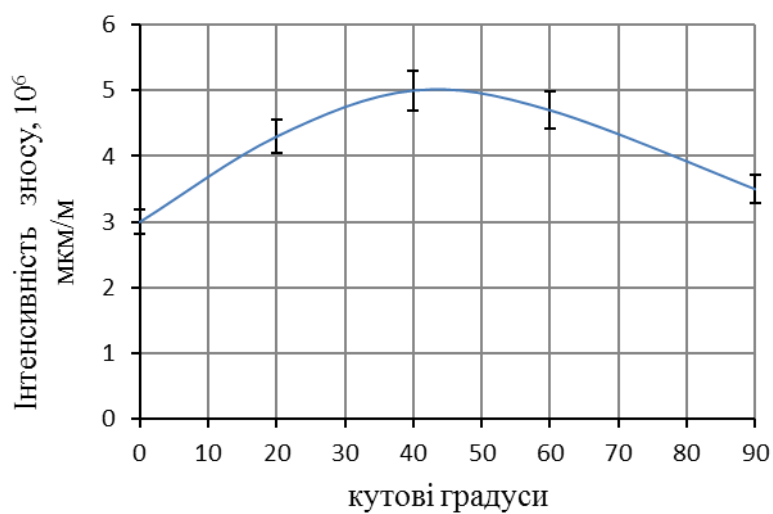


Рис. 5.13 Залежність інтенсивності зносу ВВКМ на основі тканини "Етан" від повороту площини тертя по відношенню до ниток основи

Коефіцієнти тертя для піроущільнених ВВКМ (рис. 5.10) за експоненціальним законом знижуються з 0,25 до 0,12. Знос має екстремальний вигляд з максимальним значенням $5,2 \cdot 10^{-6}$ мкм/м для площини тертя з кутом 35 градусів.

Для ВВКМ на основі тканини "Етан" коефіцієнт тертя має мінімальне екстремальне значення для поверхні тертя, розташованої під кутом 30 градусів до ниток основи (рис. 5.12). Інтенсивність зносу має екстремальне значення $5 \cdot 10^{-6}$ мкм/м для кута ковзання 42 градуса до ниток основи.

Представляє практичний інтерес зміна характеристик ВВКМ від перестановки технологічних переділів піроуцілення і термообробки. У таблиці 5.9 представлено характеристики, отримані на зразках циліндричних заготовок, намотаних вуглецевим волокном ВМН-4 і фенолоформальдегідним зв'язуючим.

Таблиця 5.9

Зміна характеристик ВВКМ по технологічних переділах

Характеристики	Карбонізація	Піроуцілення	Термообробка		
			2023	2373	2673
Температура, К	1173	1323	2023	2373	2673
Уявна щільність, г/см ³	1,32	1,36	1,35	1,29	1,31
Міцність при вигині, МПа	320	380	355	330	310
Динамічний модуль пружності, ГПа	95	105	130	125	110

З даних таблиці 5.9 витікає, що термообробка знижує уявну щільність піроуцілених ВВКМ з 1,36 до 1,31 г/см³. Динамічний модуль пружності підвищується на 25 % при термообробці до 2023 К і потім знижується на 20 % при 2673 К.

Міцність на вигин рівномірно знижується з 380 МПа у піроуцілених зразків до 310 МПа після термообробки при 2673 К.

Висновки по розділу 5

1. Встановлено механізм силіціювання пористих карбонізованих ВКМ розплавом кремнію, в якому виділено два етапи - просочення і карбідізація. На етапі просочення при температурі $1773 + 10$ К розплав кремнію тече по довжині пор, при цьому він дифундує в стінку пор і проходить науглецювання за рахунок розчинення вуглецевої стінки. При підвищенні температури починається утворення карбіду кремнію, який практично закінчується при температурі 1900...2000 К.

2. Розроблена математична модель просочення пористої структури карбонізованих ВКМ. Модель представлена у виді диференційного рівняння другого порядку нелінійного виду, що описує підйом розплаву кремнію по пористій структурі карбонізованого ВКМ в умовах інфільтраційного просочення з вакуумуванням об'єму композиту. У рівнянні враховуються капілярні сили, сили в'язкого опору течії розплаву по порах, гравітаційні сили і залишковий тиск вакуумування. Отримано рішення побудованого рівняння, яке дозволяє оцінювати глибину просочення залежно від часу протікання процесу.

3. Встановлено вплив компресійного тиску на міру заповнення фторопластовою суспензією пористого об'єму карбонізованих ВКМ. При величині компресійного тиску 700 МПа міра заповнення об'єму пор фторопластовою суспензією досягає 98 %. При цьому коефіцієнти тертя просочених ВКМ знижуються з 0,17 до 0,025.

4. З аналізу фізико-хімічних процесів осадження піровуглецю встановлена гомогенно - гетерогенна схема заповнення пористої структури карбонізованих вуглепластиків. Схема враховує розкладання природного газу в об'ємі реактора, дифузію реакційних газів до пористої поверхні, дифузію реакційних газів в пори з утворенням піровуглецю на гарячих поверхнях пор та на поверхні ВКМ, які не мають пор.

5. На основі фізико-хімічних процесів осадження піровуглецю розроблена математична модель і алгоритм розрахунку процесів ущільнення пористої структури ВВКМ в проточних кругових і плоских реакторів, призначених для ущільнення тонких оболонок обертання і тонких пластин.

6. Розрахунково - експериментальним шляхом встановлені технологічні параметри процесів ущільнення, проведена оцінка заповнення пористої структури піровуглецем, встановлено розподіл піровуглецю по товщині ущільнюваних заготовок з карбонізованих ВКМ. Визначено функціональні характеристики ущільнених ВВКМ. Щільність ВВКМ складає $1290 \dots 1360 \text{ кг/м}^3$, міцність на вигин – $355 \dots 380 \text{ МПа}$, динамічний модуль пружності – $105 \dots 130 \text{ ГПа}$, коефіцієнти тертя – $0,12 \dots 0,23$, інтенсивність зносу – $2 \dots 5 \text{ мкм/км}$.

РОЗДІЛ 6

ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ЧИННИКІВ НА ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОЛІТИЧНОГО ГРАФІТУ

6.1 Дослідження структурно-механічних характеристики пластинчатого і об'ємного пірографіту

Найбільш стійким до зовнішніх умов експлуатації можна віднести високотемпературний піровуглець-пірографіт, отриманий осадженням з газової фази при температурі 2473...2673 К. При підвищенні температури міцність пірографіту в площині його осадження зростає, досягає максимуму при температурі 3073 К і складає 320...350 МПа. Модуль пружності пірографіта в площині осадження не має максимуму і трохи знижується при температурах випробування вище 1773 К [182].

У роботі [183] проведено дослідження залишкової термоструктурної напруги в пластинчатому пірографіті і встановлена залежність механічних характеристик від залишкової напруги.

Структури пластинчатого і об'ємного пірографіта значно відрізняються один від одного. Пластинчатий пірографіт складений плоскими вуглецевими шарами, що мають низькі характеристики міцності в перпендикулярному до шарів напрямі.

На рис. 6.1 (3) представлений вид пластинчатого пірографіту в площині осадження вуглецю. Конуса росту пірографіту мають сферообразний вихід на поверхню осадження і досить малий ефективний діаметр, який складає 1...3 мм.

Вид пластинчатого пірографіта в площині, перпендикулярній поверхні осадження приведено на рис. 6.1 (4). Видно окремі шари вуглецю, при цьому деякі з них розділені аморфним вуглецем - сажею.

Об'ємний пірографіт має яскравовираженні конуса росту, в яких

атомні вуглецеві площини мають конусоподібний вигляд. Така структура має меншу міру текстури і меншу схильність до розтріскування.

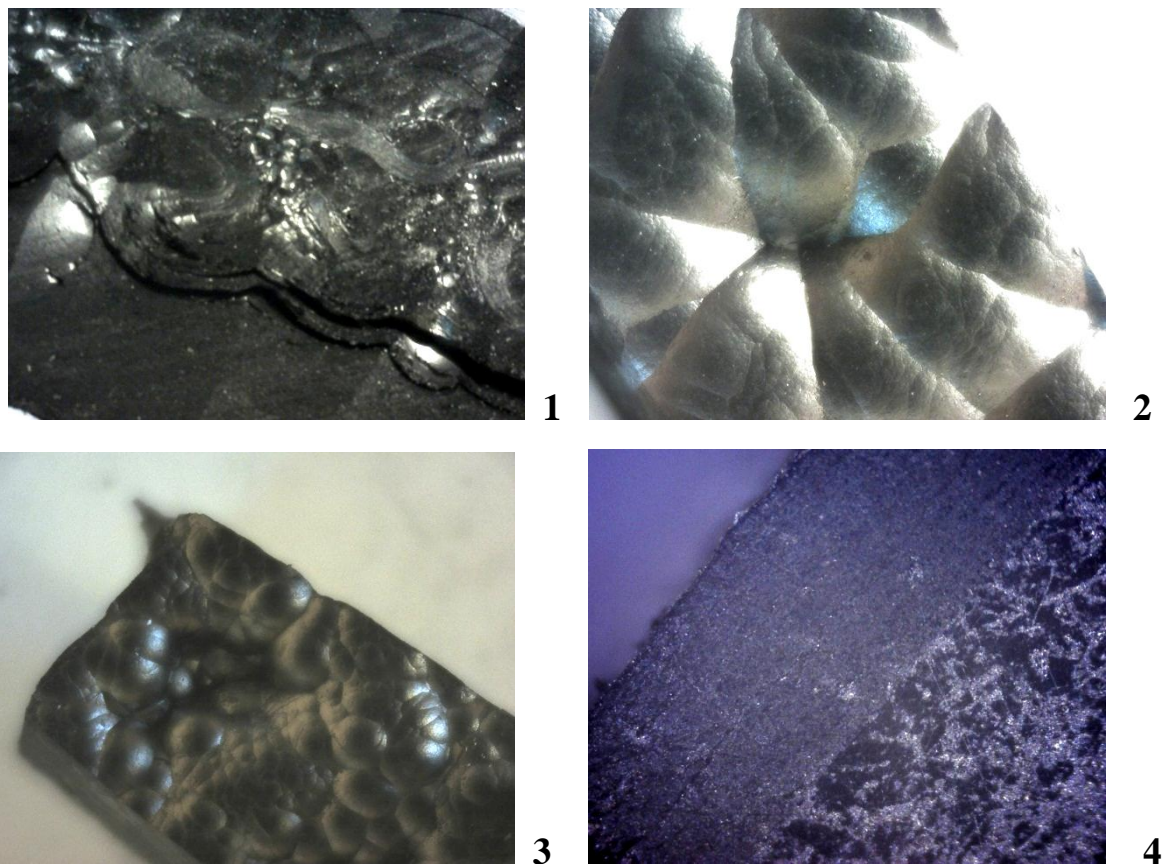


Рис. 6.1 Структура пірографіта : 1, 2 - об'ємний; 3, 4 - пластинчатий; 2, 3 - в площині осадження; 1, 4 - перпендикулярно площині осадження ($\times 3$).

На рис. 6.1 (1) приведена структура об'ємного пірографіта в площині, перпендикулярній до поверхні осадження. Структура представлена конусами росту, що мають куполоподібні вуглецеві шари, хаотично розташовані один відносно одного.

На рисунку 6.1 (2) приведено вид об'ємного пірографіта в площині осадження вуглецю. Вихід конусів росту на поверхню осадження також має куполоподібний вигляд, проте їх хаотичний перетин створює вид лінійних багатокутних фігур.

Під час осадження пластинчатого піролітичного графіту атомні площини вуглецю розташовуються паралельно до поверхні осадження

(підкладки) [164, 166, 168]. При цьому властивості піролітичного графіту в площині його осадження є ізотропними, а в напрямі, який є перпендикулярним до площини осадження, значно відрізняються. У зв'язку з цим піролітичний графіт можна відносити до трансверсально - ізотропного середовища [184].

Макроскопічну залишкову термохімічну нормальну і сдвигову напругу можна визначити шляхом виміру неплощинності, яка утворюється в результаті термохімічного прогину пластини піролітичного графіту [184]:

$$\sigma_0^{\max} = \frac{4h \cdot E \cdot f}{(1 - \mu)(a^2 + b^2)} ; \quad (6.1)$$

$$\tau^{\max} = \frac{9,585 E \cdot h^2 \cdot f}{a^3} , \quad (6.2)$$

де σ_0^{\max} , τ^{\max} - максимальний рівень залишкової нормальної і сдвигової напруги відповідно;

h - товщина пластини піролітичного графіту;

E - модуль пружності в площині осадження піролітичного графіту;

f - максимальний прогин в центрі пластини;

μ - коефіцієнт Пуассона;

a, b - ширина і довжина пластини відповідно.

Залежність (6.1) отримана за умови $E_1 = E_2$; $\mu_{12} = \mu_{21}$, що є характерним для площини ізотропії трансверсально-ізотропних середовищ.

Макроскопічна залишкова напруга визначена на пластинках піролітичного графіту квадратної форми із стороною $a = 170$ мм.

У таблиці 6.1 представлені геометричні параметри пластин і залишкова напруга, яка обчислювалась за формулами (6.1) і (6.2). Під час

розрахунків приймали, що модуль пружності $E = 2,9$ ГПа; коефіцієнт Пуассона $\mu = 0,27$ [182].

Таблиця 6.1

Залишкова напруга в пластинах піролітичного графіту

Товщина h , мм	Прогин f , мм	Нормальна залишкова напруга, σ_0^{max} , МПа	Сдвигова залишкова напруга τ^{max} , МПа
5,40	5,50	8,17	9,05
5,00	8,05	11,07	11,38
4,40	6,45	7,81	7,12
5,40	7,20	10,69	11,88
5,00	7,40	10,17	10,46
5,20	5,25	7,51	8,03
3,60	5,60	8,62	9,96
5,00	6,70	9,21	9,50
5,30	6,10	8,89	9,67

Рівень максимальних значень залишкової сдвигової напруги в площині осадження піролітичного графіту (таблиця 6.1) є досить високим. У роботі [182] приведено граничні значення сдвигової міцності, які знаходяться в інтервалі 4,8...10,6 МПа. Їх порівняння з розрахунковими даними, приведеними в таблиці 6.1, свідчать про те, що вірогідність утворення тріщин між площинами піролітичного графіту є досить високою.

Дослідженнями встановлено, що середній рівень залишкової напруги в пластинах піролітичного графіту досягає 9 МПа, який складає біля 45 % середнього значення межі міцності на вигин. Залежність залишкової напруги від товщини піролітичного графіту має параболічний характер і максимальні значення такої напруги зафіксовано в інтервалі зміни товщини зразка 4,8...5,2 мм.

Рівень залишкової сдвигової напруги являється досить зіставимий з межею міцності піролітичного графіту в площині осадження. Цей факт підтверджує утворення тріщин в пластинах піролітичного графіту [248, 289].

Структурно-механічні характеристики піролітичного графіту визначали на установці ДРОН-2У. Міжплощинну відстань d_{002} визначали по формулі Вульфа-Брєга:

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}, \quad (6.3)$$

де λ - довжина хвилі;

θ - кут дифракції.

Розміри кристалітів піролітичного графіту визначали по ширині дифракційних ліній з використанням співвідношень Селякова-Шеррера:

$$L_a = \frac{\lambda \cdot A_a}{\beta \cdot \cos \theta}; \quad (6.4)$$

$$L_c = \frac{\lambda \cdot A_c}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad (6.5)$$

де L_a, L_c - розміри кристалітів в площинах 002 і 004 відповідно;

A_a, A_c - постійні ($A_a = 1,84$; $A_c = 0,89$);

β - ширина ліній на половині висоти максимуму рентгенограми.

Для оцінки впливу рентгеноструктурних параметрів піролітичного графіту на його механічні властивості з використанням формул (6.3), (6.4) і (6.5) проведено обчислення міжплощинної відстані і розмірів кристалітів, а також межі міцності на вигин (табл. 6.2) [289].

Структурно-механічні характеристики піролітичного графіту

Межа міцності на вигин σ_u , МПа	Висота кристаліту L_c , 10^{10} м	Міжплощинна відстань, d_{002} , 10^{10} м	Структурна деформація ε , %
26,0	88,0	3,4227	0,643
13,4	97,0	3,4270	0,600
24,1	88,0	3,4313	0,610
19,4	97,7	3,4356	0,610
20,9	84,4	3,4219	0,652
17,6	91,0	3,4356	0,606
20,3	97,6	3,4222	0,628
19,2	91,1	3,4356	0,595
19,2	89,3	3,4270	0,561
21,0	95,2	3,4270	0,632

Межу міцності на вигин визначали за стандартною методикою шляхом складного вигину зразка піролітичного графіту шириною 15 мм.

Методами математичної статистики отримано рівняння регресії залежності межі міцності на вигин (σ_u) і макроструктурних деформацій (ε) від структурно-механічних характеристик піролітичного графіту:

$$\sigma_u = -150,41 + 4,41 L_c + 48,37 d_{002} + 22,36 \varepsilon - 17,92 d_{002}^2 - 10,06 \varepsilon^2 - 0,023 L_c^2; \quad (6.6)$$

$$\varepsilon = 1,7615 + 0,0013 L_c + 0,3300 d_{002} + 0,516 \cdot 10^{-5} L_c^2 - 0,1360 d_{002}^2 - 0,0014 L_c \cdot d_{002}. \quad (6.7)$$

Межа міцності піролітичного графіту на вигин σ_u практично лінійно залежить від структурної деформації, і збільшується зі збільшенням відміченого параметра. Збільшення міжплощинної відстані піролітичного

графіту d_{002} призводить до незначного зниження межі міцності на вигин. Залежність межі міцності піролітичного графіту на вигин від висоти кристалітів L_c підкоряється параболічному закону з максимальним значенням параметра σ_u у інтервалі $L_c = 90...95 \cdot 10^{-10}$ м.

Методом рентгеноструктурного аналізу визначався рівень залишкових мікроструктурних деформацій $\varepsilon_{ост}$. Межу міцності на вигин зразків пірографіту вивчали за стандартною методикою на машині FP-100.

У таблиці 6.3 представлена залежність межі міцності на вигин σ_u об'ємного пірографіту від висоти кристалітів L_c . Міжплощинна відстань складає $d_{002} = 3,425 \cdot 10^{-10}$ м.

Таблиця 6.3

Залежність межі міцності на вигин σ_u від висоти кристалітів L_c для об'ємного пірографіту

$L_c, 10^{10}$ м	75	80	85	90	93	95	100	105	110
σ_u , МПа	20,0	22,3	23,7	24,3	24,5	24,4	24,1	23,4	21,5

Як впливає з даних таблиці 6.3, межа міцності на вигин має яскраво виражений максимум, який складає 24,5 МПа для висоти кристалітів $L_c = 93 \cdot 10^{-10}$ м.

На величину характеристик міцності і триботехнічних характеристик значний вплив робить рівень залишкових мікроструктурних деформацій $\varepsilon_{ост}$. У свою чергу, залишкові мікроструктурні деформації $\varepsilon_{ост}$ залежать від висоти кристалітів L_c , величини міжплощинної відстані d_{002} і товщина h об'ємного пірографіту.

Регресійне рівняння, що визначає рівень залишкових мікроструктурних деформацій, представляється у вигляді квадратичного полінома:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ocm} = & 1,7615 + 0,0013L_c + 0,3300d_{002} - 0,0666h + 0,516 \cdot 10^{-5}L_c^2 - \\ & - 0,1360d_{002}^2 + 0,711 \cdot 10^{-3}h^2 - 0,0014L_c \cdot d_{002} + \\ & + 0,52 \cdot 10^{-4}L_c \cdot h + 0,0081d_{002} \cdot h, \end{aligned} \quad (6.8)$$

де ε_{ocm} – залишкова мікроструктурна деформація, %.

Вплив залишкових мікроструктурних деформацій ε_{ocm} на межу міцності на вигин σ_u для об'ємного пірографіта має лінійний характер (табл. 6.4).

Таблиця 6.4

Вплив залишкових деформацій ε_{ocm} на межу міцності об'ємного пірографіту при вигині σ_u

$\varepsilon_{ocm}, \%$	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75
$\sigma_u, \text{МПа}$	10,5	14,5	18,1	21,1	25,5	29,2

Дослідження триботехнічних характеристик пірографіту в умовах сухого тертя проводили за схемою "диск-колодка" [195].

Диск, діаметром 50 мм, був виконаний з сірого чавуну. Зразки у вигляді колодки розмірами 16×10×11 мм були виготовлені з урахуванням анізотропії обох видів пірографіту. Напрямок площини тертя по відношенню до поверхні осадження складав 0, 45 і 90 кутових градусів.

Випробування проводили на машині тертя 2070 СМТ - 1М за методикою, представленою в розділі 2. Коефіцієнти тертя визначали по виміряному моменту тертя при заданому навантаженні на зразок.

Коефіцієнти тертя об'ємного і пластинчатого графіту представлені в таблиці 6.5.

Коефіцієнти тертя об'ємного і пластинчатого пірографіту

Вид зразка пірографіту	Питомий тиск, МПа	Напрямок площини тертя		
		0°	45°	90°
Об'ємний	0,55	0,070	0,075	0,217
	0,80	0,192	0,200	0,500
	1,50	0,150	0,180	0,400
Пластинчатий	0,55	0,070	0,080	0,270
	0,80	0,192	0,225	0,360
	1,50	0,120	0,210	0,296

З аналізу даних таблиці 6.5 витікає, що зі збільшенням питомого тиску величина коефіцієнта тертя змінюється істотно нелінійно. Найбільше значення коефіцієнта тертя відповідає питомому тиску 0,80 МПа. Збільшення питомого тиску до 1,50 МПа обумовлює зниження коефіцієнта тертя на 21...37 % у площині осадження, на 6...10 % під кутом 45° і 0,18...0,20 % під кутом 90°.

Максимальне значення коефіцієнта тертя відповідає площині ковзання, яка спрямована перпендикулярно поверхні осадження. У цьому напрямі пірографіт не має самозмащувальної здатності, яка обумовлена зрушенням базових вуглецевих площин один відносно одного.

Для площин ковзання, розташованих під кутом 45 градусів, з'являється можливість для зрушення окремих базових вуглецевих поверхонь. Міжплощинна міцність в пірографіті практично порівнянна з рівнем залишкової напруги. Поява сили тертя, спрямованої паралельно або під невеликим кутом до базових вуглецевих шарів, створює умови їх відриву по окремих мікроділянках. Це обумовлює появу явища самозмазування і зниження коефіцієнта тертя практично в 2,0...2,5 рази [183].

У разі збігу площин ковзання з поверхнею осадження пірографіту

реалізується механізм самозмазування і коефіцієнт тертя має мінімальне значення.

Встановлено, що коефіцієнти тертя нелінійно залежать від величини питомого тиску, значно зростають зі збільшенням кута розташування площини ковзання по відношенню до поверхні осадження пірографіту.

6.2 Вдосконалення технології та структурних параметрів пірографіту у багатомісних реакторах

Структура і властивості піролітичного графіту визначаються технологічними параметрами газофазних процесів, що реалізуються в термохімічних реакторах проточного типу [193]. Вплив технологічних параметрів на мікроструктуру осадженого піролітичного графіту розглянуто в роботі [183, 195]. Встановлена залежність рентгеноструктурних параметрів піролітичного графіту з механічними характеристиками і умовами тріщиноутворення.

Підвищення продуктивності термохімічних процесів отримання заготовок з піролітичного графіту безпосередньо пов'язане з вдосконаленням технологічної схеми проточного реактора. Схема багатоярусного реактора приведена на рисунку 6.2 [248].

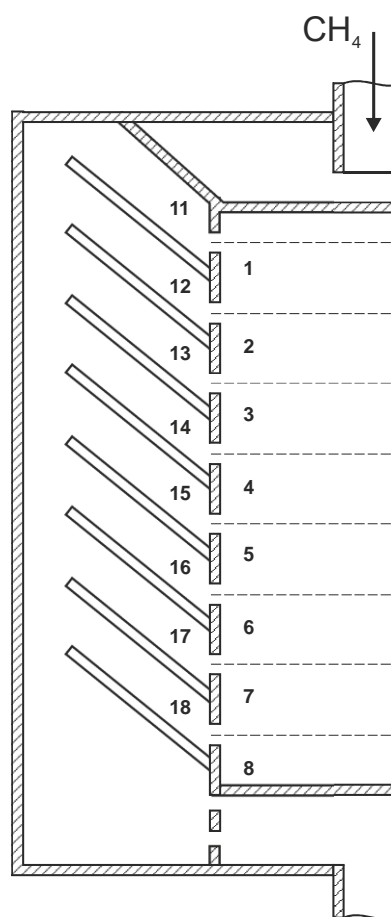


Рис. 6.2 Схема восьмиярусного реактора

Подачу природного газу, основним компонентом якого є метан, в проточний реактор здійснюють через верхній впускний отвір. Номери ярусів реактора позначені зверху вниз цифрами від 1 до 8, а номери його зон - цифрами від 11 до 18. Висота розподільних каналів для реакційних газів по зонах реактора представлена в таблиці 6.6.

Таблиця 6.6

Висота розподільних каналів для реакційних газів по зонах реактора

Номер зони	11	12	13	14	15	16	17	18
Висота каналу, мм	36	36	40	40	42	42	38	34

Найбільш важливими параметрами є розподіл швидкостей газових потоків і концентрації метану по ярусах термохімічного реактора.

Результати розрахунків, виконаних за методикою роботи [183], приведено в таблиці 6.7.

Таблиця 6.7

Технологічні параметри газових потоків по зонах реактора

Номер зони	Швидкість осадження пірографіту, 10^8 м/с	Лінійна швидкість потоку, 10^{-4} , м/с	Концентрація метану, 10^6 , моль/л	Висота каналу, мм
11	1,002	0,221	3,41	36
12	0,657	0,202	2,23	36
13	0,604	0,193	2,05	40
14	0,652	0,195	2,19	40
15	0,640	0,179	1,82	42
16	0,681	0,186	2,23	42
17	0,631	0,141	2,03	38
18	0,742	0,181	3,01	34

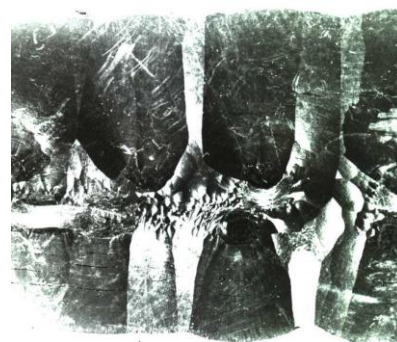
Дослідний режим осадження піролітичного графіту у восьмиярусному реакторі реалізовано при температурі 2473 К.

На рисунку 6.3 представлені структури зразків, відібраних із заготовок 1 і 2 ярусів. З рисунку 6.3 а) витікає, що в зоні 11 швидкість зростання піровуглецю нижча, ніж в зоні 12. Для вирівнювання швидкостей осадження піровуглецю необхідно збільшити висоту каналу в 11 зону. З порівняння параметрів структури рис. 6.3 б) і 6.4 а) витікає, що в 13 зоні швидкість осадження піровуглецю нижча, ніж в 12 і 14 зонах. У зоні 15 швидкість осадження піровуглецю нижча, ніж в 14 і 16 зонах (рис. 6.4 б) і 6.5 а)). У 8 ярусі по зонах 18 і 19 забезпечуються однакові швидкості утворення піровуглецю.

Проведений аналіз дозволив встановити, що висоту каналів в 11, 13 і 15 зонах необхідно збільшити на 1...2мм [248].

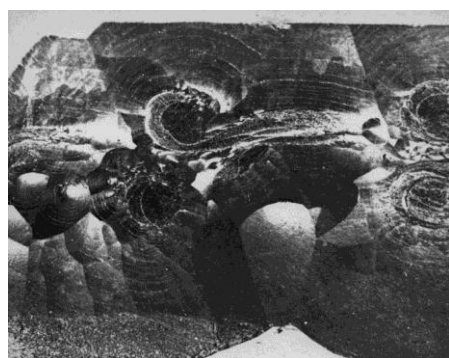


а)



б)

Рис. 6.3 Структура зразків заготовок з 1 і 2 ярусів: а) – 1-й ярус; б) – 2-й ярус ($\times 3$).

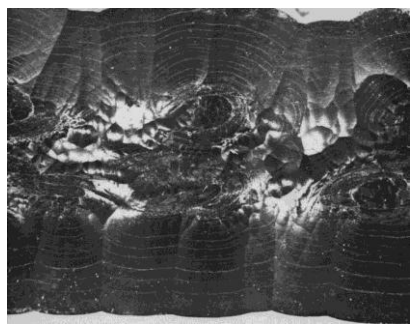


а)

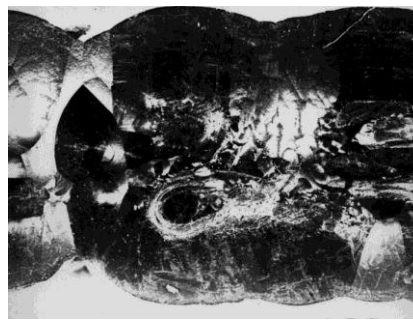


б)

Рис. 6.4 Структура зразків заготовок з 3 і 4 ярусів: а) – 3-й ярус; б) – 4-й ярус ($\times 3$).



а)



б)

Рис. 6.5 Структура зразків заготовок з 5 і 6 ярусів: а) – 5-й ярус; б) – 6-й ярус ($\times 3$).

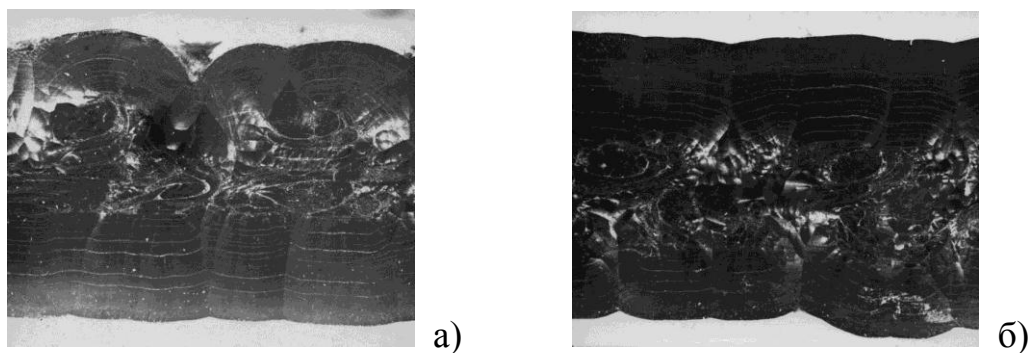


Рис. 6.6 Структура зразків заготовок з 7 і 8 ярусів: а) – 7-й ярус; б) – 8-й ярус ($\times 3$).

З осаджених заготовок, отриманих в кожній зоні, по малому і великому діаметрам відбирали зразки. Від відібраних зразків були узяті проби з внутрішнього і зовнішнього боку заготовки для визначення рентгеноструктурних параметрів. Рентгеноструктурні параметри визначали на дифрактометрі ДРОН-2У в CuK_{α} -випромінюванні.

Міжплощинну відстань d_{002} розраховували по формулі Вульфа-Брега (6.3).

Розміри кристалітів піролітичного графіту визначали по ширині дифракційних ліній з використанням формул (6.4) і (6.5).

Результати проведених досліджень представлені в таблиці 6.8.

З аналізу цих таблиць 6.7 і 6.8 витікає, що розрахункові дані по концентрації метану і швидкостям осадження піролітичного графіту відповідають розподілу товщини заготівель по ярусах проточного реактора.

У табл. 6.8 зразки мають позначення: В, Н – внутрішня і зовнішня сторона заготовки, відповідно; М, Б – малий і великий діаметр заготовки, відповідно.

Таблиця 6.8

Дослідні дані рентгеноструктурного аналізу зразків пірографіту по
зонах багатомісного реактора

Номер ярусу	Товщина пірографіту, мм	Місце відбору зразків	Висота кристаліту, $L_c, 10^{10}$ м	Міжплощинна відстань, $d_{002}, 10^{10}$ м	Залишкова деформація, $\epsilon_{ост}, \%$
1	23	ВМ	227	3,427	0,00505
	23	НМ	253	3,455	0,00529
	18	ВБ	198	3,414	0,00546
	18	НБ	273	3,423	0,00498
2	23	ВМ	218	3,427	0,00505
	23	НМ	211	3,427	0,00521
	18	ВБ	264	3,444	0,00492
	18	НБ	246	3,436	0,00492
3	22	ВМ	239	3,431	0,00494
	22	НМ	233	3,427	0,00480
	12,9	ВБ	236	3,431	0,00469
4	21	ВМ	285	3,440	0,00476
	21	НМ	249	3,427	0,00546
	12,2	ВБ	233	3,418	0,00487
	12,2	НБ	239	3,418	0,00523
5	20	ВМ	264	3,431	0,00510
	20	НМ	249	3,427	0,00582
	11,2	ВБ	242	3,436	0,00498
	11,2	НБ	249	3,423	0,00521
6	19	ВМ	264	3,436	0,00542
	19	НМ	268	3,428	0,00510
	11,3	ВБ	242	3,427	0,00600
	11,3	НБ	238	3,423	0,00580
7	18	НМ	218	3,419	0,00513
	10,5	ВБ	242	3,427	0,00586
	10,5	НБ	260	3,427	0,00546
8	18	ВМ	242	3,427	0,00535
	18	НМ	246	3,431	0,00546
	11,9	ВБ	233	3,431	0,00593
	11,9	НБ	190	3,410	0,00586

Залишкові деформації в зразках піролітичного графіту мають однозначну відповідність з товщиною стінки заготовки (таблиця 6.8). Збільшення товщини стінки заготовки обумовлює зниження залишкових мікроструктурних деформацій. Межу міцності на вигин визначали за стандартною методикою шляхом триточкового вигину зразків піролітичного графіту шириною 15 мм і завтовшки 10 мм. Верхню і нижню поверхню зразків піролітичного графіту шліфували (рис. 6.7).

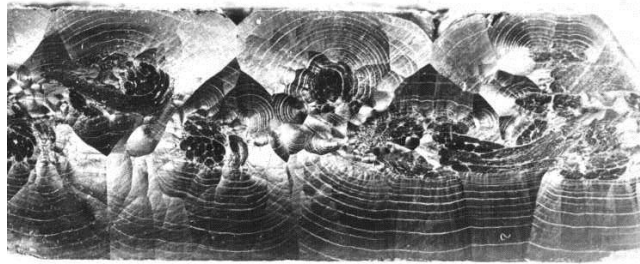


Рис. 6.7 Структура бокової поверхні зразка для випробувань на вигин ($\times 3$)

Встановлено залежності межі міцності на вигин піролітичного графіту від величини залишкової мікроструктурної деформації (рис. 6.8), міжплощинної відстані (рис. 6.9) і висоти кристалітів (рис. 6.10).

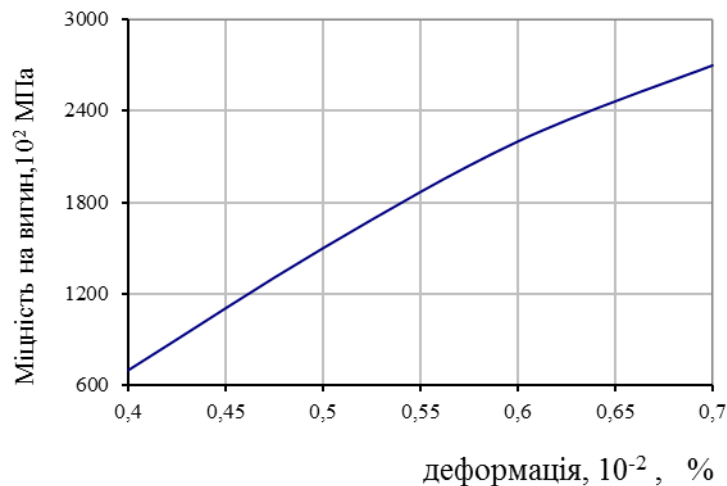


Рис. 6.8 Залежність межі міцності пірографіту від мікроструктурної деформації

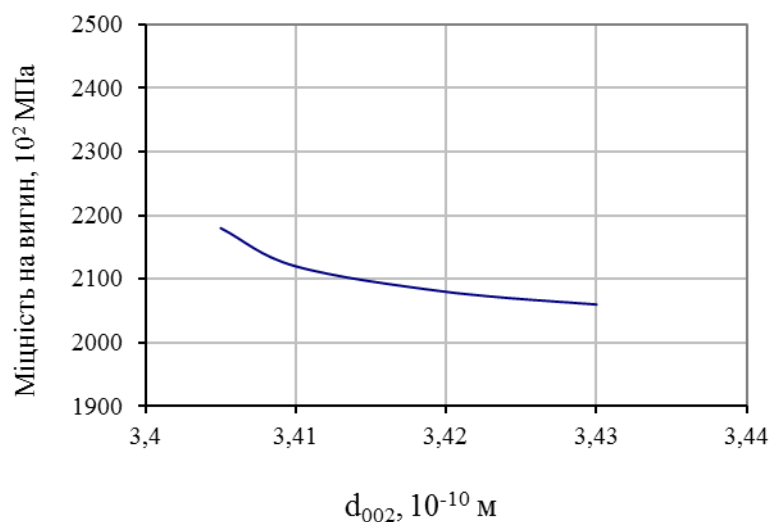


Рис. 6.9 Залежність межі міцності пірографіту від міжплощинної відстані

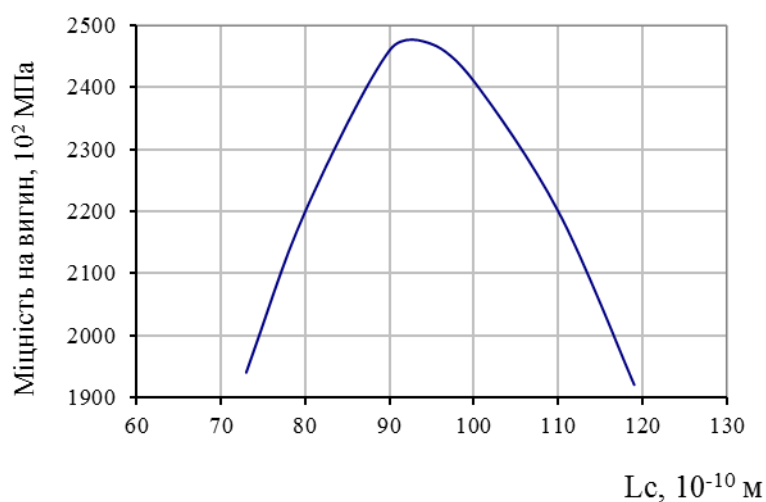


Рис. 6.10 Залежність межі міцності пірографіта від висоти кристалітів

Як видно з графіків, межа міцності на вигин зразків пірографіту має екстремальну залежність від висоти кристалітів, лінійно зростає зі збільшенням міжплощинної відстані і лінійну, сильно зростаючу залежність, від величини мікроструктурної деформації.

Висновки до розділу 6

1. Розрахунково - експериментальним шляхом визначена залишкова термоструктурна напруга в пластинчатому пірографіті. Встановлено, що рівень залишкової напруги досить близький до межі міцності пірографіту на зрушення в площині базових площин. Цей факт підтверджує експериментально встановлене розшаровування пластинчатого пірографіту в площині (002).

2. Встановлено регресійний зв'язок межі міцності на вигин і мікроструктурної деформації пірографіту від структурно - механічних характеристик пірографіту. Збільшення міжплощинної відстані d_{002} призводить до незначного зниження міцності на вигин.

3. Встановлено залежність межі міцності пірографіту на вигин від висоти кристалітів L_c , яка відповідає параболічному закону з максимальним значенням в інтервалі $L_c = 90 \dots 95 \cdot 10^{-10}$ м. Параболічна залежність визначає вплив межкристалітних меж. При збільшенні поверхні межкристалітних меж до критичних розмірів кристалітів $L_c = 90 \dots 95 \cdot 10^{-10}$ м міцність зростає, і при подальшому збільшенні - знижується.

4. Визначено швидкості осадження пірографіту, лінійні швидкості і концентрації реакційних газів по зонах багатомісного реактора. На основі проведених досліджень встановлено конструктивно-технологічні параметри багатомісного реактора.

5. Встановлено вплив напрямку площини ковзання відносно напрямку поверхні осадження пірографіту на коефіцієнти тертя. Максимальне значення коефіцієнтів тертя для об'ємного пірографіту складає при вуглі 90° – від 0,217 для питомого тиску 0,55 МПа до 0,5 при 0,80 МПа, а для пластинчатого пірографіту – від 0,270 при 0,55 МПа до 0,296 при 1,50 МПа.

РОЗДІЛ 7

ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ І ЗАСТОСУВАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ВУГЛЕЦЮ

7.1 Дослідження стійкості вуглецевих композиційних матеріалів у високоенергетичних газових потоках

Методика оцінки стійкості вуглецевих композиційних матеріалів у високоенергетичних газових потоках представлена в розділі 2 п. 2.7.

Зразки досліджуваного матеріалу виготовляються у вигляді прямокутника з розмірами $(30 \pm 5) \times (45 \pm 5)$ і завтовшки, що відповідає досліджуваному матеріалу.

Із зворотного боку зразка формується отвір під установку термопари діаметром 5 ± 1 мм глибиною 3 ± 1 мм.

Геометричні розміри зразка вимірюються з точністю 0,1 мм. Визначається маса зразка з точністю $0,05 \pm 0,01$ г. Замірні характеристики заносяться в журнал випробувань.

Виготовляється не менше трьох зразків для визначення термокавітаційного зносу для кожного режиму, який задається необхідним відносним потенціалом окислювального або відновного типу. Витрата пропана і витрата кисню визначаються по графіку рис. 2.11 і рис. 2.12.

Масовий термокавітаційний знос визначається по формулі:

$$I_M = \frac{m_o - m_k}{F \cdot \tau}, \quad (7.1)$$

де I_M - масовий знос, г/мм²·с;

m_o, m_k - маса зразка до і після випробувань, г;

F - площа зразка, мм²;

τ - тривалість режиму, с.

Ерозійна стійкість у високоенергетичних потоках газу визначалася на наступних матеріалах:

- карбонізований ВВКМ;
- піроущільнений ВВКМ;
- силиційований ВВКМ.

Результати випробувань представлено в табл. 7.1, табл. 7.2, табл. 7.3.

Таблиця 7.1

Ерозійна стійкість карбонізованих ВВКМ

№	Площа поверхні, см ²	Маса, г		Напрямок потоку, кут.град	Швидкість потоку, м/с	Час випробувань, с	Потенціал, %			Втрата маси, 10 ⁴ г/см ² ·с
		до випробування	після випробування				Відновний	Стехіометричний	Окислювальний	
1	9,0	22,22	22,19	90	15,6	120	-	0	-	0,276
2	10,6	8,27	8,26	45	17,7	120	10	-	-	0,078
3	8,0	6,30	6,29	90	18,1	120	15	-	-	0,105
4	10,6	3,96	3,93	45	18,2	120	-	-	10	0,236
5	13,3	9,18	9,15	90	18,2	120	-	-	10	0,187

Таблиця 7.2

Ерозійна стійкість піроущільнених ВВКМ

№	Площа поверхні, см ²	Маса, г		Напрямок потоку, кут.град	Швидкість потоку м/с	Час випробувань, с	Потенціал, %			Втрата маси, 10 ⁴ г/см ² ·с
		до випробування	після випробування				Відновний	Стехіометричний	Окислювальний	
1	9,2	16,40	16,37	45	18,2	180	-	-	10	0,177
2	9,4	16,86	16,83	90	15,6	180	-	0	-	0,176
3	10,8	18,76	18,71	90	19,1	180	-	-	15	0,205
4	7,8	14,11	14,14	45	18,1	180	15	-	-	0,213
5	10,2	18,13	18,10	90	17,7	180	10	-	-	0,163
6	9,2	16,43	16,41	45	17,7	120	10	-	-	0,160

Ерозійна стійкість силіційованих ВВКМ

№	Площа поверхні, см ²	Маса, г		Напрямок потоку кут.град	Швидкість потоку, м/с	Час випробувань,с	Потенціал, %			Втрата маси, 10 ⁴ г/см ² ·с
		до випробування	після випробування				Відновний	Стехіометричний	Окислювальний	
1	12,8	22,94	22,92	90	15,6	180	-	0	-	0,077
2	15,2	23,31	23,30	45	17,7	180	10	-	-	0,067
3	13,7	19,53	19,58	90	18,1	180	15	-	-	0,022
4	11,7	14,16	14,14	45	15,6	180	-	0	-	0,081
5	19,6	26,51	26,49	90	18,2	180	-	-	10	0,057
6	18,9	27,56	27,52	45	19,1	180	-	-	15	0,117

Температура газового потоку визначається повнотою згорання пропана. Для згорання в стехіометричних умовах температура знаходиться в межах 1900 ± 20 °С.

Для згорання в умовах відновного потенціалу температура полум'я знижується до температури 1650 ± 50 °С.

В умовах окислювального потенціалу температура полум'я знижується до 1750 ± 50 °С. Проте при окислювальному потенціалі температура поверхні зразка, омиваної газовим потоком, збільшується.

В умовах окислювального потенціалу ерозійна стійкість знаходиться в межах $(0,07...0,117) \cdot 10^{-4}$ г/(см²·с) для силіційованих ВВКМ, $0,276 \cdot 10^{-4}$ г/(см²·с) – для карбонізованих ВВКМ і для піроуцільнених ВВКМ – $(0,177...0,205) \cdot 10^{-4}$ г/(см²·с).

В умовах відновного потенціалу на робочій поверхні зразків осідає технічний вуглець. Для зразка №3 в умовах відновного потенціалу 15 % спостерігається приріст маси, обумовлений технічним вуглецем. В умовах відновного потенціалу ерозійна стійкість знаходиться в межах (0,022 ...

$0,067) \cdot 10^{-4} \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ для силіційованих ВВКМ, $(0,078 \dots 0,105) \cdot 10^{-4} \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ – для карбонізованих ВВКМ і для піроущільнених ВВКМ – $(0,160 \dots 0,213) \cdot 10^{-4} \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$.

Найбільш стійкий в умовах окислювального потенціалу є силіційований ВВКМ, менш стійким є карбонізований ВВКМ.

7.2 Високотемпературні електротермічні агрегати на основі ВВКМ

Розвиток сучасної техніки безпосередньо пов'язаний з розробкою високотемпературних електротермічних агрегатів (ВТА), в яких реалізуються високі температури в умовах специфічних середовищ [257, 258, 259].

Експлуатаційні характеристики ВТА визначаються працездатністю теплових вузлів, що складаються з електричних нагрівачів, теплоізоляції, конструктивних елементів і токопідведень. Відмови теплових вузлів пов'язані з місцевими перегріваннями і ерозією нагрівальних елементів, деформацією, порушенням суцільності або руйнуванням несучих деталей, зниженням теплозахисних властивостей [258, 259].

У світовій практиці для теплових вузлів ВТА використовуються тугоплавкі метали, карбіди тугоплавких металів, тугоплавкі оксиди і силіцид молібдену [257, 260, 261].

Сучасні вимоги, що пред'являються до ВТА, припускають подальше збільшення габаритів робочого простору. Частково задоволення цих вимог забезпечує використання вуглеграфітових матеріалів, порівняльні характеристики яких представлені в табл. 7.4.

Термоміцність конструкційного графіту при температурах вище 1573К перевершує відомі види карбідів, оксидів і нітридів по питомій міцності і модулям пружності. При температурі вище 1673 К тугоплавкі метали порівнюються за характеристиками міцності з конструкційним

графітом [262].

Тенденції розвитку електровакуумного устаткування відомих фірм виробників Ulvac (Японія), KOPP (Австралія), Vacuum Industries (США), IPSEN і DEQUSSA (Німеччина) показують збільшення робочого простору. Для таких тенденцій технологічні можливості і властивості конструкційного графіту практично вичерпані [264 - 268].

Таблиця 7.4

Властивості конструкційного графіту для електротермії [262, 263]

Властивості графіту	ГМЗ	ППГ, ВПП	МГ-1	ЭГ-0	МПП-7, МПП-6
Питомий електричний опір, мкОм·м	7 - 14	5,7 - 10	9 - 15	7,5 – 12,5	11 - 15
Щільність, г/см ³	1,65	1,73	1,65	1,6 – 1,7	1,75 – 1,85
Пористість, %	25	15 - 25	20 - 25	20 – 25	15 - 25
Межа міцності на стискування, МПа	30 - 50	40 - 71	47 - 61	20 - 40	Не менее 75
Межа міцності на розтягування, МПа	7 - 26	14 - 35	10 - 26	26 - 35	15 - 35
Межа міцності на вигин, МПа	3 - 10	20 - 30	10 - 20	3 - 10	Не менее 30
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/м·К	100 - 170	116 - 210	70 - 170	100 - 170	116 - 210
Довжина заготовок, мм	1500	1000	325	2400	160
Діаметр заготовок, мм	350	350	330	710	210

Розробка нових видів ВВКМ створюють потенційні можливості для створення елементів і теплових вузлів великогабаритних і надвеликогабаритних установок електровакуумного типу. Основні характеристики відомих ВВКМ представлено в таблиці 7.5 [.69.].

В таблиці 7.5 представлені види ВВКМ отримані на основі

новолачної смоли СФ-010. Особливістю отвердженної смоли СФ-010 є значне виділення в процесі карбонізації низькомолекулярних летючих у вигляді пари фенолу, фурфуролу, аміаку, оксидів вуглецю і вуглеводнів [69].

Таблиця 7.5

Властивості вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів [69]

Найменування параметра	УКПМ-1	УКПМ-2	УКПМ-3	УПА-0, УПА0-Э
Температура термообробки	1373	2223	2973	2223
Температура експлуатації на повітрі, К	600	600	600	600
Температура експлуатації в захисному середовищі, К	1473	2323	3073	2323
Щільність, г/см ³	1,22 – 1,30	1,20-1,40	1,35- 1,45	1,30-1,40
Пористість%	12	12	14	15
Питомий електричний опір по основі тканини, мкОм·м	85-65	60-80	10-14	60-40
Питомий електричний опір по утку тканини, мкОм·м	95-75	70-55	11-17	80-60
Межа міцності на вигин, МПа	65	90	80	65
Межа міцності на розтягування, МПа	30	45	45	35
Межа міцності на стискування, МПа	55	70	70	60
ТКЛР, ·10 ⁻⁶	3,4-3,9	3,6-4,0	3,8-4,2	2,4-3,1
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/м·К	5-10	25-35	30-40	25-35

Подальше вдосконалення ВВКМ пов'язане із заміною типу зв'язуючого. Використання резольних смол замість новолачних забезпечує зниження виділення низькомолекулярних летючих і значне зменшення виділення фенолу, фурфуролу і аміаку. Цей факт забезпечує зниження пористості і збільшення фізико-механічних характеристик по всіх переділах процесу виробництва розроблених вуглець-вуглецевих

композиційних матеріалів на основі резольних смол.

Була виготовлена дослідна партія вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів марки УУКМР у вигляді пластин на основі графітованої вуглецевої тканини і резольної смоли марки ЛБС-20. Характеристика пластин представлена в табл. 7.6 і табл. 7.7.

Таблиця 7.6

Характеристики пластин з вуглепластика на основі резольної смоли (УПКР-1), карбонізованого вуглепластика (УККР-1) і піроущільненого карбонізованого вуглепластика (УККПР-1)

Характеристики пластин	Порядковий номер пластини							
	00210	00310	00410	00510	00610	00710	00810	0110
Довжина, мм	1140	1140	1150	1120	1140	1120	1120	1120
Ширина, мм	1120	1125	1125	1120	1120	1115	1130	1120
Товщина, мм	6,0	3,0	6,0	6,7	6,6	6,3	10,0	11,5
Щільність УПКР-1, г/см ³	1,21	1,22	1,22	1,14	1,15	1,25	1,30	1,27
Пористість УПКР-1, %	0,10	0,15	0,10	2,30	2,29	0,09	0,20	1,04
Щільність УККР-1, г/см ³	0,98	1,01	1,02	0,94	0,98	1,04	1,05	1,27
Пористість УККР-1, %	29	28	27	32	31	26	26	27
Щільність УККПР-1, г/см ³	1,24	1,22	1,22	1,14	1,15	1,25	1,30	1,27
Пористість УККПР-1, %	8,0	9,1	8,4	14	12	7	7	8,3
Вміст в УККПР-1, піровуглецю, %	17,9	22,6	17,6	20,2	19,9	20,2	14,3	16,5

Марки УУКМР, представлені в табл. 7.6, 7.7, виготовлені на основі вуглецевої тканини Урал Т-22 і резольної фенолоформальдегідної смоли марки ЛБС-20. Вміст ЛБС-20 у препрегу складало $32 \pm 2\%$ по сухому залишку. Схема армування відповідає повороту ниток основи тканини на 90° у кожному сусідньому шарі.

Властивості вуглецевих композиційних матеріалів на основі
резольної смоли по технологічних стадіях

Характеристики	Вуглепластик УПКР-1	Карбонізований вуглепластик УККР-1	Піроуціль- нений УККПР-1
Межа міцності на стискування, МПа	106 ± 5	65 ± 5	85 ± 7
Межа міцності на вигин, МПа	94 ± 3	62 ± 5	78 ± 6
Ударна в'язкість, Дж/м ²	43 ± 2	25 ± 4	64 ± 3
Коефіцієнт тертя	0,16 ± 0,02	0,21±0,01	0,18±0,02
Інтенсивність зносу, мкм/км	3,4 ± 0,2	8,4 ± 0,3	4,3 ± 0,3
Питомий електричний опір, мкОм м	145 ± 5	65 ± 4	57 ± 3

На основі УККПР-1 проведена модернізація електровакуумної печі серії СЭВ – 8.8/11. Тепловий вузол модернізованої СЭВ 11.11.3/18-М виконаний тришарово. Внутрішній і зовнішній шар виконані з УККПР-1, середній шар - з низькощільного вуглець-вуглецевого матеріалу – НПУУКМ, який отримано за технологічною схемою [54].

Нагрівачі виконані з шести секцій, що містять по чотири ламелі. У кожному з трьох фаз електричного струму включено по дві секції.

У системі управління температурним режимом модернізованої печі СЭВ 11.11.3/18–М врахована залежність зміни питомого електричного опору від температури (рис. 7.1).

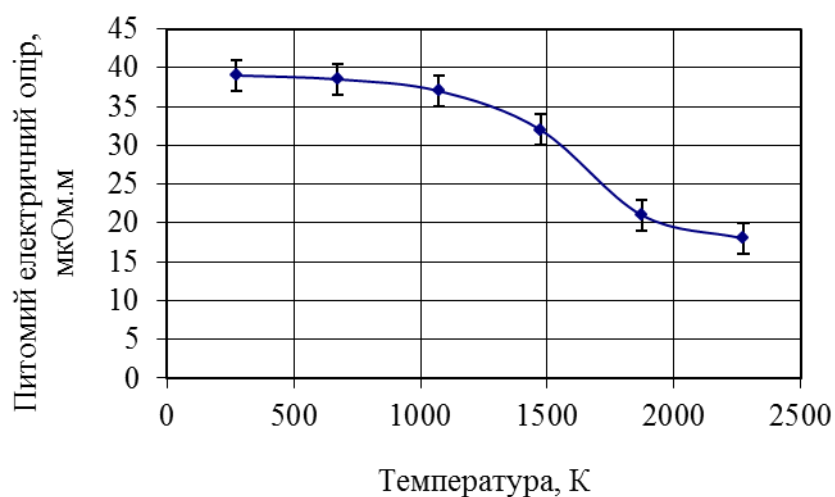


Рис. 7.1 Зміна питомого електричного опору УККПР-1 від температури

Значне зниження питомого електричного опору УККПР-1 при температурах вище 1000 К обумовлює необхідність управління температурним режимом печі методом регулювання величини електричного струму. На рис. 7.2 представлена зміна електричного струму, який забезпечує реалізацію в робочому об'ємі СЭВ 11.11.3/18 – М фіксовану рівноважну температуру.

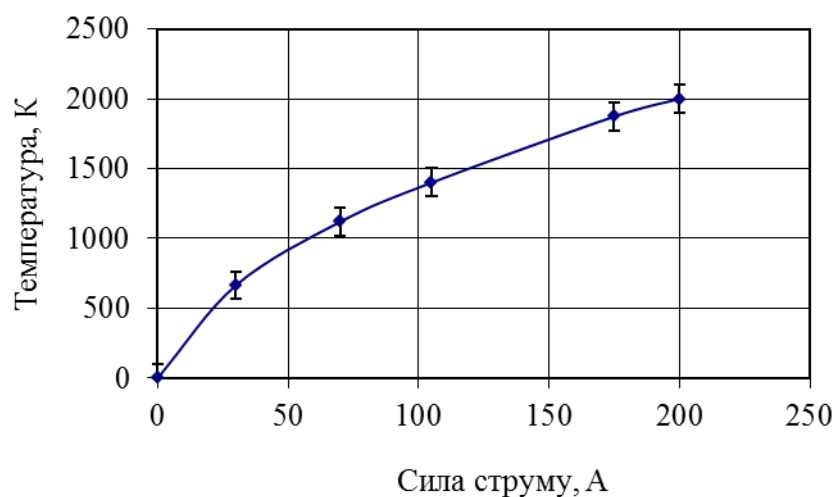


Рис. 7.2 Залежність рівноважної температури в робочому об'ємі печі від величини струму в нагрівачах

На основі гібридних ВВКМ проведена модернізація ряду електровакуумних печей агрегатів типу ULVAC – FHV – 90 – GS (Японія), УПФ – 842 (Росія), газостатів 4,2 МН і 20 МН (Росія), реактора УНЭС – 101 (Україна).

Агрегат ULVAC – FHV – 90 – GS експлуатується на ВАТ «Мотор Січ» і призначений для термообробки при пайці деталей і вузлів авіаційних двигунів. Температура нагріву 1573К, потужність 90кВт, вакуум $6,5 \cdot 10^{-2}$ Па, ресурс роботи 12 місяців (рис. 7.3) [69]. Піч УПФ – 0842 призначена для прожарення вуглецевих форм лиття титанових деталей. Температура нагріву 2073 К, споживана потужність – 460кВт, вакуум у надувному ресурсі роботи - до 8 місяців (рис. 7.4) [69].

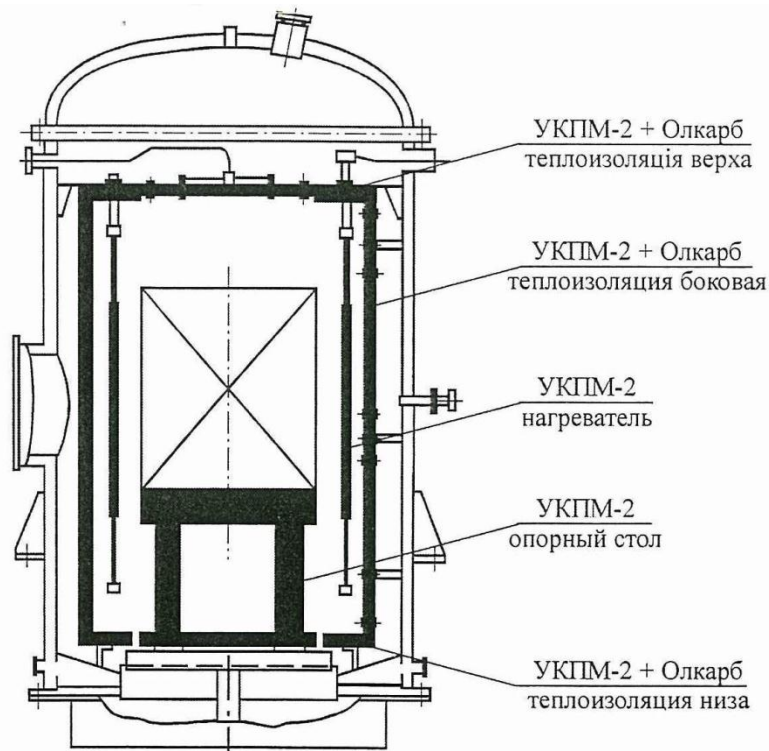


Рис. 7.3 Електропіч опору ULVAC – FHV – 90 – GS для пайки і випалення вузлів для авіадвигунів

Газостати із зусиллям 20 МН і 4,2 МН ВАТ «ВНИИМЕТМАШ» призначені для високотемпературного пресування металів, сплавів і неметалічних з'єднань [69].

Реактор УНЭС-101 призначений для отримання епітаксіальних структур при виготовленні інтегральних мікросхем і мікропроцесорів.

Використання в реакторі УПА – 0 в якості верхніх і нижніх екранів забезпечили зниження споживання електроенергії на 8 – 10%. Гарантійне напрацювання екрану складає 9 місяців [69].

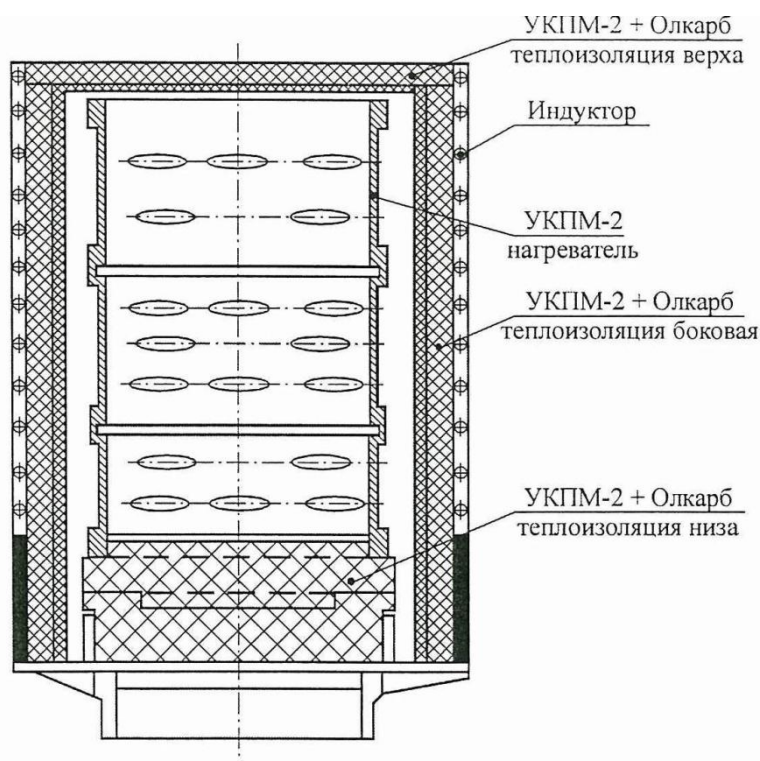


Рис. 7.4 Електроніч УПФ – 0842 для прожарення вуглецевих форм титанового лиття.

7.3 Особливості застосування силіційованого ВВКМ

Вироби з силіційованого композиційного матеріалу широко застосовуються в металургії, хімічному і нафтохімічному машинобудуванні в якості вузлів тертя.

У металургії силіційований графіт використовують як арматуру термодар занурення для рідкого чавуну і шлаку; контейнери і трубопроводи для транспортування розплавлених металів; футерувальний матеріал, стійкий в окислювальних середовищах; форми, стійкі до дії

розплавленого скла; вироби стійкі в окислювальних газових середовищах при високих температурах.

Захисна арматура термопар занурення з силіційованого графіту витримує до 120 теплзмін в інтервалі температур від 293 К до 2273 К, практично не змочується розплавами кольорових металів і має ресурс праці до 20 тис. годин зі зносом не більше 1,0 мм [270].

Силіційований вуглець-вуглецевий композиційний матеріал використовують як вогнетривкий матеріал для машин безперервного лиття заготовок (МБЛЗ).

До вогнетривких виробів, які використовують на МБЛЗ, пред'являються підвищені вимоги по стійкості в тяжких умовах при тривалій експлуатації. При безперервному розливанні сталі потрібна стійка робота дозуючих облаштувань проміжного ковша. Від стійкості цього вузла залежить стабільність розливання сталі і якість зливка. Відомі вогнетривкі матеріали, які використовують для дозуючих пристроїв, не забезпечують тривале розливання великих кількостей металу і не дозволяють в повному об'ємі реалізувати переваги безперервного розливання на МБЛЗ.

Типові властивості вогнетривів, які використовують для футерування проміжного ковша, представлені в табл. 7.8 [270].

Застосування шамотних і глинисто-графітових стаканів недоцільне із-за інтенсивного руйнування каналу з вогнетривів, що призводить до збільшення діаметру. Вогнетриви на основі муллиту і корунду сильно заростають за рахунок значної акумуляції і передачі тепла через стінки стакану. Магнетитові і хромомангнетитові стакани виявилися непридатними також внаслідок їх великої схильності до затування, що пояснюється підвищеною теплопровідністю цих матеріалів. Цирконографітові стакани роз'їдаються розплавленою сталлю шляхом розчинення вуглецю, що міститься в їх структурі.

Властивості вогнетривів для виготовлення компонентів проміжного
ковша

Показник	Розливний стакан			Голівка стопора		Трубка		
	Ц	Цр	ВГ	Ц	ВГ	ПР	Ш	ВГ
Вогнетривкість, °С	-	-	1920	-	1920	1580	1730	1790
Пористість, %	21,4	21,5	16,5	20,1	18,6	25,5	20,7	22,4
Межа міцності при стискуванні, МПа	65	73	120	50	80	21	30	39
Вміст, %								
SiO ₂	33,5	0,4	6,8	45,1	13,6	75,0	52,2	36,9
Al ₂ O ₃	0,5	-	92,3	1,2	85,3	20,1	42,6	58,7
ZrO ₂	65,9	95,1	-	52,3	-	-	-	-

Частою причиною заміни цирконових стаканів є розтріскування і отколи нижньої частини стакану. Такі дефекти призводять до розбризкування струменя металу і погіршення якості зливка. Це пов'язано з недостатньою термічною стійкістю цирконових стаканів. На знос робочого каналу значний вплив робить також пористість матеріалу стакану [270].

Безперервне розливання сталі є процесом, при якому рідка сталь з ковша заливається у відкритий водоохолоджуваний кристалізатор, з нижнього кінця якого витягується зливоч, частково затверділий по периметру кристалізатора. Сталерозливний стакан найбільш відповідальний елемент стопорного пристрою, через який розливають з ковша рідкий метал.

Сталерозливні стакани виготовляють з шамота, високоглиноземистих вогнетривів, цирконових вогнетривів та ін. [270]. Основною проблемою безперервного розливання є швидкий знос стакану,

а також зтягування стаканів і утворення настилів на нижній торцевій площині стакану. Знос стаканів при розливанні сталі представлено в таблиці 7.9.

Зразки силіційованих ВВКМ випробовувалися на стійкість методом занурення їх в рідкий чавун і шлак. Швидкість зносу зразків силіційованого композиційного матеріалу менше швидкості зносу шамотно-каолінових зразків на 75 %, глинисто-графітових на 96 %, високоглиноземистих на 77 % і цирконових на 82 %.

Швидкість зносу силіційованих ВВКМ в шлаку на 40 % вище, ніж в чавуні, і складає 0,015 мм/хв.

Таблиця 7.9

Знос стаканів при розливанні сталі

№ п/п	Стакани	Температура металу, К	Швидкість зносу, мм/хв.
1	Глинисто-графітові	1773...1833	0,67...0,83
2	Шамотно-каолінові	1773...1833	0,10...0,19
3	Високоглиноземисті	1823	0,11
4	Цирконові	1773...1873	0,14...0,36
5	Силіційовані ВВКМ	1773...1873	0,025

Хімічна стійкість силіційованого ВВКМ в розплавах кольорових металів вища, ніж в розплавах чорних металів. Стійкість визначалася, методом занурення зразків силіційованого ВВКМ в розплав алюмінію при 1033...1053 К. За 100 годин витримки в розплаві алюмінію зразки не змінювали свого зовнішнього вигляду, втрата маси складала до 1 %.

Застосування силіційованого графіту марки СГ-П в якості конструкційного матеріалу для виготовлення деталей вузлів тертя турбінних датчиків витрати дасть можливість збільшити технічний ресурс останніх 5...8 раз [271].

Підшипники з силіційованого графіту знайшли широке застосування

в герметичних насосах, працюючих в агресивних середовищах, а також в насосах нормального нафтового ряду [269]. Для деяких середовищ силиційований графіт є єдиним матеріалом, що забезпечує надійну і тривалу роботу. Недоліком силиційованого графіту є його лавинне руйнування при високих питомих навантаженнях в режимі сухого тертя [269].

Силиційований графіт СГ-П-0,5 в порівнянні з графітом СГ-П має більше рівномірний розподіл фаз і більшу стабільність фізико-механічних характеристик, що дозволяє використовувати його в найбільш відповідальних вузлах тертя.

Елементи вузлів тертя з силиційованого графіту працездатні при питомих тисках до 15 МПа і швидкостях ковзання до 200 м/с. Термін служби вузлів тертя не менше 50 тис. годин [269,273].

Силиційований графіт марки СГ-П застосовується в турбінних датчиках витрати з різними облаштуваннями реєстрації числа обертів ротора, які нині отримали широке поширення в різних машинах і апаратах. Подібні датчики витрати є пристроями, придатними для виміру витрат рідин і газів з різними фізичними властивостями [271, 272].

Широко застосовується силиційований графіт марки СГ-П для торцевих ущільнень хімічних апаратів. В порівнянні з іншими матеріалами, вживані в якості торцевих ущільнень, графіт СГ-П має низький коефіцієнт тертя, не набрякає в агресивних водних розчинах, хімічно стійкий, стійкий до теплових змін (градієнт температур 573...298 К) і має задовільні характеристики міцності [273, 274].

З силиційованого графіту виготовляють кільця ущільнювачів погрузних насосів, що перекачують агресивні і ерозійні рідини, обробні циліндри і прядильні диски для кордових машин, що виробляють штучне волокно.

Застосовують силиційований графіт в торцевих ущільненнях осьових насосів [274], у турбінних датчиках витрати [271].

Висока хімічна стійкість в умовах агресивних середовищ при підвищених і високих температурах дає можливість рекомендувати силіційовані ВВКМ в конструкції сопел агрегату безперервного сірчанокислового травлення металопрокату. Сірчанокисле травлення реалізується в 20 % водному розчині сірчаної кислоти при температурі 298 К, що підігрівається перегрітою парою з температурою до 453 К, що подається в об'єм ванни через соплові пристрої.

Найбільш ефективно застосування силіційованих ВВКМ для соплових насадок, використовуваних для розгону до високих швидкостей водних суспензій на основі абразивних часток (рис. 7.5).



Рис. 7.5 Сопло – насадка з силіційованого ВВКМ

Для таких насадок використовуються силіційовані ВВКМ з щільністю 2,6...2,8 г/см³ і пористістю не більше 0,5...0,7 %. Ресурс насадок з силіційованих ВВКМ в 8...10 раз перевищує ресурс насадок з електрокорунда, отриманого методами порошкової металургії.

Висновки по розділу 7

1. Проведена оцінка ерозійної стійкості у високоенергетичних потоках газу для карбонізованих ВВКМ, піроущільнених ВВКМ і силиційованих ВВКМ. Встановлено, що в умовах окислювального потенціалу ерозійна стійкість знаходиться в межах $(0,07...0,117) \cdot 10^{-4}$ г/(см²·с) для силиційованих ВВКМ, $0,276 \cdot 10^{-4}$ г/(см²·с) – для карбонізованих ВВКМ і для піроущільнених ВВКМ – $(0,177...0,205) \cdot 10^{-4}$ г/(см²·с). В умовах відновного потенціалу ерозійна стійкість знаходиться в межах $(0,022...0,067) \cdot 10^{-4}$ г/(см²·с) для силиційованих ВВКМ, $(0,078...0,105) \cdot 10^{-4}$ г/(см²·с) – для карбонізованих ВВКМ і для піроущільнених ВВКМ – $(0,160...0,213) \cdot 10^{-4}$ г/(см²·с).

2. З аналізу конструктивних технологічних схем високотемпературних електротермічних агрегатів встановлено, що збільшення робочого об'єму цих агрегатів можливе тільки при використанні ВВКМ конструктивного та теплоізоляційного типів.

3. Застосування ВВКМ в якості теплових вузлів для агрегатів типу ULVAC – FHV – 90 – GS (Японія), УПФ – 842 (Росія), газостатів 4,2 МН і 20 МН (Росія), реактора УНЭС – 101 (Україна) забезпечує збільшення ресурсу від 8 до 12 місяців, призводить до економії електричної енергії на 10 – 15%.

4. Встановлено, що розроблені ВВКМ на основі резольних смол забезпечують підвищення характеристик міцності на 5 - 7%, знижує питомий електроопір до 5% в порівнянні з ВВКМ на основі новолачних смол.

5. Використання силиційованих ВВКМ в металургійних процесах збільшує технічний ресурс стаканів при розливці сталі в 5 - 8 разів.

6. Силиційовані ВВКМ застосовуються у вузлах тертя при тиску до 15МПа і швидкостях ковзання до 200м/с, збільшує термін служби вузлів тертя до 50 тис. годин.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі розв'язана актуальна науково-технічна проблема по розробці основ формування експлуатаційних властивостей композиційних матеріалів на основі вуглецю. Отримані теоретичні і практичні результати дозволили зробити наступні висновки:

1. Розроблено технологію підготовки зв'язуючого, яка оперативно реалізує механізм забезпечення в'язкості в межах технологічного допуску 70...100 сек по ВЗ-246. Розроблено і експериментально перевірено оперативні механізми контролю ступеню отвердження по зміні маси зв'язуючого, що отверджується, за величиною теплового ефекту процесу отвердження і по зміні динамічного модуля пружності. Розроблено методика адаптаційного методу управління температурно-часовим режимом процесу отвердження заготовок з вуглепластиків в автоклавах аеродинамічного нагріву. Запропонована методика забезпечує технологічну точність температурно-часового режиму в об'ємі заготовки, повністю усуває можливість появи дефектів у вигляді розшарувань, тріщиноутворень в об'ємі зв'язуючого, появи зон пористості і нерівномірного розподілу матриці.

2. Розроблена технологічна схема та відпрацьовані технологічні режими отримання вуглець-фторопластових композиційних матеріалів на основі фторопласту Ф4, вуглецевих волокон ВМН-4 (УФМ-1) і вуглецевої тканини ТГН-2М (УФМ-2). Досліджено триботехнічні і механічні характеристики, а також хемостійкість матеріалів УФМ-1 та УФМ-2. Встановлено, що значення коефіцієнтів тертя знаходяться в діапазоні 0,05...0,09, лінійного зносу – у діапазоні 4,10...5,10 мкм/км, втрата маси протягом 1000...1200 годин в сірчаній кислоті не перевищує 3%, азотній – 1,2%, соляній – 1,3%.

3. Визначено модулі пружності, межі міцності, коефіцієнти Пуассона і коефіцієнти термічного лінійного розширення для отвердженої

фенолоформальдегідної смоли та вуглепластиків з різними схемами армування в процесі карбонізації при температурах 573 К, 873 К та 1073 К. У рамках неоднорідного середовища класу В2 розроблено метод розрахунку процесу карбонізації з урахуванням термохімічних перетворень кожного компонента вуглецевого композиту. Встановлено основні параметри технології карбонізації полімерних вуглепластиків, визначено структурні параметри ВВКМ, карбонізованих в різних середовищах і температурно-часових параметрів.

4. Розроблено методику розрахунку процесу профілізації пористої структури карбонізованих ВКМ в середовищі діоксиду вуглецю, встановлено кінетичні параметри процесу газифікації основних компонентів ВКМ - енергію активації і передекспоненту. В процесі профілізації структура пор набуває форми, що розширюється від центру стінки до поверхні. Така структура пор забезпечує найбільш сприятливі умови заповнення пористої структури як з газової, так і рідкою фаз.

5. Встановлена структура термохімічних перетворень реакційних газів в об'ємі реактора при ущільненні пористої структури ВВКМ піровуглецем з газової фази. Розроблена система дозволяючих рівнянь процесу ущільнення пористої структури в проточних круговому і плоскому термохімічних реакторах. Система враховує розкладання природного газу в об'ємі реактора, дифузію реакторних газів до пористої поверхні, дифузію реакційних газів в пори з утворенням на гарячих поверхнях піровуглецю.

6. Розроблено методику визначення об'ємного вмісту піролітичного вуглецю, що осаджується в пористій структурі карбонізованого ВКМ, заснована на лінійному впливі вмісту піровуглецю на інтенсивність дифракційної лінії рентгенівського випромінювання від площини віддзеркалення (002) в трикомпонентному порошку на основі піровуглецю, вуглецевих волокон і карбонізованого фенолоформальдегідного зв'язуючого. Розрахунково - експериментальним шляхом встановлено

технологічні параметри процесів ущільнення, встановлено розподіл піровуглецю по товщині ущільнюваних заготовок з карбонізованих ВКМ.

7. Встановлено закономірності процесу силіціювання карбонізованих ВВКМ та побудовано диференційне рівняння другого порядку нелінійного виду, що описує процес силіціювання карбонізованого ВКМ в умовах інфільтраційного просочення з вакуумуванням об'єму композиту. У рівнянні враховуються капілярні сили, сили в'язкого опору течії розплаву по порах, гравітаційні сили і залишковий тиск вакуумування. Отримано рішення побудованого рівняння, яке дозволяє оцінювати глибину просочення залежно від часу протікання процесу.

8. Встановлено вплив компресійного тиску на міру заповнення пористого об'єму карбонізованих ВКМ нанорозмірною фторопластовою суспензією. При величині компресійного тиску 700 МПа міра заповнення об'єму пор фторопластовою суспензією досягає 98 %. При цьому коефіцієнти тертя просочених ВКМ знижуються з 0,17 до 0,025.

9. Розрахунково - експериментальним шляхом визначена залишкова термоструктурна напруга в пластинчатому пірографіті. Встановлено, що рівень залишкової напруги досить близький до межі міцності пірографіту на зрушення в площині базових площин. Цей факт підтверджує експериментально встановлене розшаровування пластинчатого пірографіту в площині (002).

10. Визначена залежність межі міцності пірографіту на вигин від висоти кристалітів L_c , яка підкоряється параболічному закону з максимальним значенням в інтервалі $L_c = 90 \dots 95 \cdot 10^{-10}$ м. Параболічна залежність визначається впливом межкристалітних меж. При збільшенні поверхні межкристалітних меж до критичних розмірів кристалітів $L_c = 90 \dots 95 \cdot 10^{-10}$ м міцність зростає, і при подальшому збільшенні - знижується.

11. Проведена оцінка ерозійної стійкості у високоенергетичних потоках газу в діапазоні температур від 1900 К до 2190 К для карбонізованих ВВКМ, піроущільнених ВВКМ і силіційованих ВВКМ.

Встановлено, що в умовах окислювального потенціалу ерозійна стійкість знаходиться в межах $(0,07...0,117) \cdot 10^{-4}$ г/(см²·с) для силіційованих ВВКМ, $0,276 \cdot 10^{-4}$ г/(см²·с) – для карбонізованих ВВКМ і для піроущільнених ВВКМ – $(0,177...0,205) \cdot 10^{-4}$ г/(см²·с). В умовах відновного потенціалу ерозійна стійкість знаходиться в межах $(0,022...0,067) \cdot 10^{-4}$ г/(см²·с) для силіційованих ВВКМ, $(0,078...0,105) \cdot 10^{-4}$ г/(см²·с) – для карбонізованих ВВКМ і для піроущільнених ВВКМ – $(0,160...0,213) \cdot 10^{-4}$ г/(см²·с).

12. Розв'язана проблема вдосконалення технології, яка забезпечує отримання ВВКМ з підвищеними функціональними характеристиками і зниженою собівартістю. Розроблені ВВКМ застосовують в якості теплових вузлів для агрегатів типу ULVAC – FHV – 90 – GS (Японія), УПФ – 842 (Росія), газостатів 4,2 МН та 20 МН (Росія), реактора УНЭС – 101 (Україна) забезпечує збільшення ресурсу від 8 до 12 місяців, призводить до економії електричної енергії на 10 – 15%.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Войцеккер, Э. Фактор четыре. Затрат – половина, отдача двойная [Текст] / Э. Войцеккер Э. Ловинс, Л. Ловинс : пер. с англ. – Новый доклад Римскому клубу. – М. : Академия, 2000. – 400 с. – Библиография в конце каждого раздела.
2. Фиалков, А.С. Антифрикционные свойства улепластиков [Текст] / А. С. Фиалков, А.И. Бавер, Г. И. Цвелиховский// Вестник машиностроения.- 1966.- № 9 .- С. 33 – 34.
3. Трение и износ в вакууме [Текст] / И. В. Крагельский, И. М. Любарский, А. А. Гусяков и др. – М. : Машиностроение, 1973. – 216 с. – Библиогр. : с. 214-215.
4. Тюкин, А. В. Влияние контактного давления на трибо ЭДС в металло-полимерной паре трения [Текст] / А. В. Тюкин, А. Б. Разборов, А. А. Байбарицкий // Актуальные проблемы трибологии : сб. научн. трудов. Т. 1. –М. : Машиностроение, 2007. – С. 446-455.
5. Постников, С. Н. Электрические явления при трении и резании [Текст] / С. Н. Постников. – Горький : Волго-Вятское книж. изд., 1975. – 280 с. – Библиогр. : с. 277-278.
6. Евдокимов, В. Д. Экзоэлектронная эмиссия при трении [Текст] / В. Д. Евдокимов, Ю. И. Семенов. – М. : Наука, 1973. – 181 с. – Библиогр. : с. 178-180.
7. Кузнецов, В. С. Новые методы повышения износостойкости узлов трения на основе избирательного переноса [Текст] / В. С. Кузнецов, Г. П. Шпеньков // Тезисы доклада УкрНИИНТИ. – Киев, 1978. – С. 11-14.
8. Карпенко, Г. В. Влияние водорода на свойства стали [Текст] / Г. В. Карпенко, Р. И. Крипякевич. – М. : Metallurgizdat, 1962. – 196 с. – Библиогр. : с. 194-195.
9. Исследование водородного износа [Текст] / под ред. А. А. Полякова. – М. : Наука, 1977. – 84 с. – Библиогр. : с. 83.

10. Защита от водородного износа в узлах трения [Текст] / под ред. А. А. Полякова. – М. : Мшиностроение, 1980. – 136 с. – Библиогр. : с. 135-136.
11. Научное открытие, диплом № 378. Явление образования насыщенной водородом зоны в подповерхностном слое металла при трении (явление) «водородного изнашивания металлов» [Текст] / Поляков А. А., Гаркунов Д. Н., Шпеньков Г. П., Матюшенко В. Я. // Открытия. Изобретения – 1990. – № 30.
12. Кузьменко, А.Г. Методы испытаний на износ при переменной площадке контакта с определением параметров модели изнашивания (МПП)//А.Г.Кузьменко/Проблемы трибологии.-2014, № 1.-С. 123 – 138.
13. Бекпаганбетов, А. У. Определение твердости при переходе от упругой к упругопластической деформации [Текст] / А. У. Бекпаганбетов // Заводская лаборатория. – 2004. – № 6. – С. 42-46.
14. Сосновский, Л. Концепции поврежденности материалов // Л.Сосновский, С.Щербаков /Вісник ТНТУ.-2011.-Спецвипуск-часть 1.-С.14-23.
15. Черепанов, Г. И. Механика хрупкого разрушения [Текст] / Г. П. Черепанов. – М. : Наука, 1974. – 640 с. – Библиография в конце каждого раздела.
16. Hernranct, N. Organic deposits on presions metal Contacts [Text] // Н. Hernranct, N. Egon // Bell Syst Techn. 7. – 1958. – kol. 37, N 3. – P. 439-776.
17. Куранов, В. Г. Фрикционная непроводимость слаботочных контактов [Текст] / В. Г. Куранов. – Саратов : СГТУ, 1996. – 60 с. – Библиогр. : с. 59.
18. Костецкий, Б. И. Поверхностная прочность материалов при трении [Текст] / Б. И. Костецкий. – Киев : Техника, 1976. – 291 с. – Библиография в конце каждого раздела.
19. Коршунов, Л. Г. Износостойкие азотсодержащие хромомарганцевые нержавеющие аустенитные стали с низким

коэффициентом трения [Текст] / Л. Г. Коршунов, Ю. Н. Гойхенберг, Н. Л. Черненко // Актуальные проблемы трибологии : сб. научн. трудов. – М. : Машиностроение, 2007. – Т. 1. – С. 252-263.

20. Анисимов, А. В. Применение антифрикционных углепластиков в подшипниках скольжения [Текст] / А. В. Анисимов, В. Е. Бахарева, Г. И. Николаев // Актуальные проблемы трибологии : сб. научн. трудов. – М. : Машиностроение, 2007. – Т. 1. – С. 37-50.

21. Веттегрень, В.И. Кинетика трения и износа полимерных композиционных материалов / В.И.Веттегрень, А.Я. Башкиров, М.А. Суслов // Физика твердого тела, 2005, том 47, вып.9.- С. 1619 – 1624 .

22. Тихомиров, В.П. Принципы выбора композиционных материалов для фрикционных узлов трения / В.П. Тихомиров, А.Г. Стриженок, А.В.Кондратович // Вестник Брянского государственного технического университета. 2013, № 1 (37).- С.49-56.

23. Федоров, С. В. Применение методов эргодинамики деформируемых тел для описания совместимости трибосистем [Текст] / С. В. Федоров // Трение и износ. – 1993. – Т. 14, № 6, – С. 1010-1024.

24. Погодаев, Л. И. Обобщенная модель процессов динамического деформирования и поверхностного разрушения материалов с гетерогенной структурой [Текст] / Л. И. Погодаев, Н. Ф. Голубев // Проблемы машиностроения и надежности машин. – 1996. – № 6. – С. 60-79.

25. Погодаев, Л. И. Хромомарганцевые стали для деталей, работающих при удельном износе и кавитационной эрозии [Текст] / Л. И.Погодаев, В. М. Клименко // МиТОМ. – 1973. – № 11. – С. 2-6.

26. Антифрикционный композиционный материал [Текст] патент RU2064614 Рос. Федерация. – заявл. 22.01.92, опубл. 27.07. 96.

27. Мамаев, О. А. Разработка и оптимизация полимерных композиционных материалов и технологий для уплотнительных элементов герметизирующих устройств машины [Текст] / О. А. Мамаев // Актуальные

проблемы трибологии : сб. науч. трудов. – М. : Машиностроение, 2007. – Т. 1. – С. 328-336.

28. Санкин, А. Е. Новые углеродные антифрикционные материалы для ГТД [Текст] / А. Е. Санкин, Ю. Н. Васильев // Актуальные проблемы трибологии : сб. науч. трудов. – М. : Машиностроение, 2007. – Т. 1. – С. 417-423.

29. Чернышова, Т. А. Алюмоматричные композиционные материалы для узлов трения промышленного оборудования и транспорта. Актуальные проблемы трибологии [Текст] / Т. А. Чернышова, Л. И. Кобелова, Л. К. Болотова // Сб. науч. трудов. – М. : Машиностроение, 2007. – Т. 1. – С.479-491.

30. Протасова, А. Н. Антифрикционный композиционный материал для узлов трения ходовых частей вагонов [Текст] / А. Н. Протасова, Т. И. Андреева, О. С. Климанова // Пластические массы. – 2003. – № 11. – С. 38-39.

31. Лихачев, Ю. Г. Структура и свойства хромоникелевой нержавеющей стали, наплавленной модулированным током [Текст] / Ю. Г. Лихачев, К. К. Сейтказенова // Трение, износ, смазка. – 2001. – Т.2, № 5. – С. 12-18.

32. Holm, R. Electrical Contacts. Stockholm [Text] / R. Holm. - H. Gerbers, 1946. – 398 p. – Bibliography at the end of every division.

33. Archard, J. F. Contact and Rubbing of Flat Surfaces [Text] / J. Ff. Archard // J. Appl. Phys.. – 1953. – Vol. 24, № 8. – P. 981-988.

34. Крагельский, И. В. Некоторые понятия и определения, относящиеся к трению и изнашиванию [Текст] / И. В. Крагельский. – М. : Изд-во АН СССР, 1957. – 12 с.

35. Крагельский, И. В. Износ как результат повторной деформации поверхностных слоев (Частный случай контактирования деформируемой поверхности с абсолютно жесткой шероховатой) [Текст] / И. В. Крагельский // Известия Вузов. Физика. – 1958. – № 5. – С. 119-127.

36. Rozeau L. Fatigue Wear as a Rate Process [Text] / L. Rozeau // Wear. – 1963. – Vol. 6. – P. 337-340.

37. Polzer, G. Ein Beitrag zu den Problemen – Reibung und Verschleiß. [Text] / G. Polzer. – Verlag der Technischen Hochschule. Karlmarxstadt, 1968. – 176 s. – Bibliography at the end of every division.

38. Soda, N. Friction and Lubrication. [Text] / N. Soda. – Iwanami, 1954, – 91 p. – Bibliogr. : p. 89-90.

39. Kerridge, M., Lancaster, J. K. The stages in a Process of Severe Metallic Wear.[Text] / M. Kerridge, J. K. Lancaster // Proc. Roy. Soc. – 1956. – Vol. 236, № 1205. – P. 260-264.

40. Cocks, M. The Role of Atmospheric Oxidation in Higt Speed Sliding Phenomena [Text] / M. Cocks // Trans. ASLE. 1958. – Vol. 1. № 1. – P. 101-111.

41. Иванова, В. С. Усталостное разрушение металлов [Текст] / В. С. Иванова - М. : Metallurgizdat, 1963. – 279 с. – Библиогр. : с. 277-278.

42. Taira, S. X-Ray Investigation on Fatigue Damage of Metals. [Текст] / S. Taira, K. Honda, T. Ade / Proc. 7th Jar. Congr. on Testing Materials, 194. – P. 26-30.

43. Скачков, В. А. Исследование процесса накопления повреждений при малоцикловой усталости на микро- и макроскопическом уровнях в крупногабаритных оболочках. Малоцикловая усталость элементов конструкций [Текст] / В. А. Скачков // III Всесоюзный симпозиум. – Паланга, 1979. – Вып. 1. – С. 143-144.

44. Болотин, В. В. Макроскопические коэффициенты теплопроводности и диффузии в микронеоднородных твердых телах [Текст] / В. В. Болотин, В. Н. Москаленко // ПМТФ. – 1967. – Вып. 6, № 6. – С. 156-163.

45. Волков, С. Д. Статистическая механика композитных материалов [Текст] / С. Д. Волков, В. П. Ставров. – Минск : БГУ, 1978. – 205 с. – Библиогр. : с. 203-205.

46. Чудновский, А. Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов [Текст] / А. Ф. Чудновский. – М. : Физматгиз. 1962. – 456 с.
47. Хорошун, Л. П. Термоупругие свойства тел, армированных однонаправленными волокнами со случайными искривлениями [Текст] / Л. П. Хорошун // Прикладная механика. – 1969. – Т. 5, Вып. 10. - С. 45-53.
48. Golecki, I . Rapid vapor-phase densification of refractory composites [Текст] / I. Golecki // Materials Science and Engineering.- R 20.- 1997.- p. 37 – 124.
49. Шермергор, Т. Д. Теория упругости микронеоднородных сред [Текст] / Т. Д. Шермергор. – М. : Наука, 1977. – 399 с. – Библиогр. : с. 392-398.
50. Волков, С. Д. К теории термоструктурных напряжений в армированных пластиках [Текст] / С. Д. Волков, В. М. Мендельсон // Механика полимеров. – 1968. – № 5. – С. 45-51.
51. Фиалков, А. С. Межслоевые соединения и композиты на их основе [Текст] / А. С. Фиалков. – М. : Аспект Пресс, 1997. – 709 с. – Библиография в конце каждого раздела.
52. 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.
53. Скачков, В. А. Низкотемпературное осаждение пиролитического углерода в пористых композиционных материалах [Текст] / В. А. Скачков, Р. А. Шаповалов, В. И. Иванов // Металургія (Наукові праці ЗДІА). – Запоріжжя: РВВ ЗДІА, 2004. – Вип. 9. – С. 63-66.
54. Скачков, В. А. Формирование заготовок углерод-углеродных материалов из водных суспензий [Текст] / В. А. Скачков, С. С. Кудиевский, А. В. Карпенко // Металлургия (Труды ЗГИА). – Запорожье : ЗГИА, 1999. - Вып. 2. – С. 82-87.

55. Скачков, В. А. О получении низкоплотных карбонизованных материалов [Текст] / В. А. Скачков, А. В. Карпенко, Н. А. Карпенко // *Металургія (Наукові праці ЗДІА)*. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2004. – Вип. 9. – С. 104-105.

56. Бушуев, Ю. Г. Углерод-углеродные композиционные материалы. Справочник [Текст] / Ю. Г. Бушуев, М. И. Персин, В. А. Соколов. – М. : *Металлургия*, 1994. – 128 с. – Библиогр. : с. 127.

57. Скачков, В.А. Метод прогнозирования коэффициентов трения многокомпонентных композитных материалов [Текст] / В. А. Скачков, Р. А. Шаповалов, В. М. Печенникова и др. // *Металлургия (Труды ЗГИА)*. – Запорожье : ЗГИА, 2001. – Вып.4. – С. 78-81.

58. Гурин, В. А. О некоторых возможностях газофазных методов для изготовления углерод-углеродных тепловых узлов для выращивания монокристаллов [Текст] / В. А. Гурин, И. В. Гурин, Ю. Е. Муринов // *Вопросы атомной науки и техники*. – Харьков : ННЦ ХФТИ, 1999. – Вып.4 (76). – С. 46-55.

59. Скачков, В. А. Сравнительная износостойкость бронзовых и углеграфитовых материалов [Текст] / В. А. Скачков, Н. А. Карпенко, Е. В. Скачков // *Металлургия (Труды ЗГИА)*. – 1998. – Вып. 1. – С. 98-102.

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

61. Устройства для обогрева человека на основе гибких электронагревателей [Текст] – М. : *Информэлектро*, 1987. – 51 с. – Библиогр. : с. 50.

62. Зеленский, В.Ф. Шаровые ТВЭЛы и ПЭЛы ВТГР [Текст] / В. Ф. Зеленский, В. А. Гуринов, Ю. Ф. Конотоп и др // *Вопросы атомной науки и техники*. – Харьков : ННЦ ХФТИ, 1999. – Вып. 4 (76). – С. 56-67.

63. 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.

64. Андрианов, К. А. Некоторые особенности получения новых термостойких армированных пластиков [Текст] / К. А. Андрианов, В. П. Соседов // Доклады АН СССР. – 1971. – Т. 200, № 6. – С. 1343-1344.

65. Виноградова, К. П. О возможности получения материала на пироуглеродном связующем на основе высокотемпературных наполнителей [Текст] / К. П. Виноградова // Химия твердого топлива. – 1976. – № 6. – С. 57-62.

66. Карпинос, Д. М. Новые композиционные материалы [Текст] / Д. М. Карпинос, Л. И. Тучинский, Л. Р. Вишняков. – Киев : Вища школа, 1977. – 312 с. – Библиография в конце каждого раздела.

67. Кулаков, В. В. Изучение процесса карбонизации композиций на основе углеродных волокон и фурановых связующих [Текст] / В. В. Кулаков, Э. Ю. Лукина // Химия твердого топлива. – 1976. – № 6. – С. 63-66.

68. Лукина, Э. Ю. Тепловое расширение углерод-углеродных материалов [Текст] / Э. Ю. Лукина, С. А. Колесников, В. К. Печик // Известия. АН СССР. Неорганические материалы. – 1977. – Т. 13, № 8. – С. 1429-1433.

69. Буря, А.И. Углерод-углеродные композиты – получение, свойства и применение в электротермии [Текст] / А.И. Буря, В.В. Байгушев, М. В. Бурмистр // Днепропетровск: изд. Федорченко О.О..-2012.- 132 с. - Библ. 115 - 124.

70. Трофимов, В. В. Особенности разрушения углерод-углеродных материалов с двумерным наполнителем [Текст] / В. В. Трофимов, В. К. Капралов, В. И. Сидоров, Н. Н. Ольхович // Физика прочности композиционных материалов. Материалы Всесоюзного семинара. – Л. : 1978. – С. 89-95.

71. Работнов, Ю. Н. Механические свойства композита с карбонизованной матрицей [Текст] / Ю. Н. Работнов, С. А. Колесников, В. С. Матицын // Механика полимеров. – 1976. – № 2. – С. 235-240.

72. Ажажа, В. М. Углерод – углеродные композиты [Текст] / В. М. Ажажа, И.В. , В. А. Гурин, И.М. Неклюдов // Препринт.- Харьков: ХФТИ .- 2009.- 22 с. - Библ. 21-22.

73. Колесников, С. А. Углеродные композиционные материалы для высокотемпературного металлургического оборудования [Текст] / С. А. Колесников // Металлург. – 1996. – № 2. – С. 18-22.

74. Колесников, С. А. Пиролитическая технология сборки жаростойких конструкций из углеродных материалов [Текст] / С. А. Колесников, Г. А. Кравецкий // Металлург. – 1996. – № 8. – С. 31-34.

75. Лимонов, Н. В. Физико-химические исследования углеродсодержащих материалов - основа технологии получения углеродных сорбентов [Текст] / Н. В. Лимонов, В. Ф. Олонцев // Российский химический журнал им. Д.И.Менделеева. – 1997. – Т. XXXIX, № 6. – С. 104-110.

76. Плаченев, Т.Г. Порометрия [Текст] / Т.Г.Плаченев, С.Д. Колосенцев. - Л.: Химия, 1988. – 176с. – Библиогр.: с.174.

77. Морозова, А. А. Новые волокнистые углеродные адсорбенты на основе природной целлюлозы [Текст] / А. А. Морозова, Ю. В. Брежнева, Н. В. Ананьева // Химические волокна. – 2000. – № 1. – С. 50-54.

78. Варшавский, В. Я. Композиционные материалы на основе углеродных волокон [Текст] / В. Я. Варшавский // Химия и технология высокомолекулярных соединений. – 1976. – Т. 8. – С. 67-121.

79. Левит, Р. А. Углеродные волокна и волокнистые материалы с регулируемыми электрофизическими свойствами и изделия на их основе [Текст] / Р. А. Левит, В. Г. Райкин. – М. : Наука, 1978. – 51 с. – Библиогр. : с. 50.

80. Скачков, В. А. Деформационная анизотропия и разрушение при сложном нагружении композиционных материалов триботехнического типа [Текст] / В. А. Скачков. // Тез. докл. Второй наук.-техн. конф. – Запорожье : ЗНТУ, 2012. – С. 15-16.

81. Воденникова, О. С. Исследование и прогнозирование теплофизических характеристик многокомпонентных композиционных материалов [Текст] / О. С. Воденникова // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – № 1/5 (55). – С. 11-13.

82. Костиков, В. И. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы [Текст] / В. И. Костиков, А. Н. Варенков. – М. : Интернет Инжиниринг, 2003. – 560 с. – Библиография в конце каждого раздела.

83. Буланов, И. М. Технология ракетных и аэрокосмических конструкций из композиционных материалов [Текст] / И. М. Буланов, В. В. Воробей. – М. : Изд-во МВТУ им. Н.Э.Баумана, 1998. – 516 с. – Библиогр. : с. 510-515.

84. Колесников, С. А. Дискретно-матричная модель для углерод-углеродных композиций [Текст] / С. А. Колесников // Механика полимеров. 1978. – № 3. – С. 387-393.

85. Воденников, С. А. Теплофизические характеристики многокомпонентных композиционных материалов [Текст] / С. А. Воденников, В. А. Скачков, О. С. Воденникова, В. И. Иванов // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2012. – № 1. – С. 44-47.

86. Машков, Ю. К. Методология и практика создания высокоэффективных металлополимерных трибосистем [Текст] /Ю. К. Машков // Актуальные проблемы трибологии : сб. науч. трудов. – М. : Машиностроение, 2007. – Т. 1. – С. 300-314.

87. Богачев, И. Н. Введение в статистическое металловедение [Текст] / И. Н. Богачев, А. А. Вайнштейн, С. Д. Волков. – М. : Metallurgia, 1972. – 216 с. – Библиогр. : с. 214-215.

88. Соколкин, Ю. В. Исследование процессов деформирования и разрушения композитных материалов и конструкций при сложном нагруженном состоянии [Текст] / Ю. В. Соколкин, В. А. Скачков, М. Г. Танкеева // Механика конструкций из композиционных материалов. – Новосибирск : Наука, 1984. – С. 97-101.

89. Скачков, В.А. К расчету физико-механических характеристик карбонизованных углеродных композитов [Текст]/ Скачков В.А. // Композиционные материалы в промышленности (СЛАВПОЛИКОМ). – Киев : УИЦ «Наука, Техника, Технология», 2007.-С. 124-125.

90. Скачков, В. А. Связанные задачи деформирования и разрушения композитных материалов и конструкций [Текст] / В. А. Скачков, Ю. В. Соколкин. // Пятый Всесоюзный съезд по теоретической и прикладной механике. – Алма-Ата : Наука, 1981. – С. 322.

91. Скачков, В. А. О связи прочности и деформационных характеристик с разрушением композитных материалов [Текст] / В. А. Скачков, В. Л. Леонтьев, Ю. В. Соколкин // Напряженно-деформированное состояние и прочность конструкций. – Свердловск : УНЦ АН СССР, 1982. – С. 56-62.

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

93. 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.

94. Алексеев, Ю. С. Технологія виробництва ракетно-космічних літальних апаратів [Текст] / Ю.С. Алексеев, О.Є. Джур, О.В. Кулик, Л. Д. Кучма // Днепропетровск : Арт-Пресс .- 2007 . - 477 с. - Библ. 474-477.

95. 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.

96. Лукина, Э. Ю. Тепловое расширение углерод-углеродных материалов Лукина Э. Ю., Колесников С. А., Печик В. К. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1977. Т. 13. № 8. С. 1429-1433.

97. Скачков, В.А. Про формування структурно-механічних змінювань під час карбонізації композитив на основі вуглецю [Текст] / В. А. Скачков, С. А. Воденніков, В. І. Іванов, Т. М. Нестеренко // Математичне модулювання // 2011. – № 2 (25). – С. 32-34.

98. Соколкин, Ю. В. Механика деформирования и разрушения структурно-неоднородных тел [Текст] / Ю. В. Соколкин, А. А. Ташкинов. – М. : Наука, 1984. – 116 с. – Библиогр. : с. 115.

99. Соколкин, Ю. В. Статистические модели деформирования и разрушения композитов [Текст] / Ю. В. Соколкин, А. А. Ташкинов // Механика композитных материалов. – 1984. – № 5. – С. 844-849.

100. Соколкин, Ю. В. Прогнозирование физико-механических свойств пироуглеродной матрицы в углеродных армированных материалах / Ю. В. Соколкин, А. А. Ташкинов, В. Е. Шавшуков // Композиционные материалы. – М. : Сер. Технология. – 1993. – № 1. – С.43-51.

101. Портнов, В. Д. Структура и свойства углеродных материалов [Текст] - М. : Metallurgy, 1984. – 255 с. – Библиогр. : с. 253-254.

102. Ташкинов, А. А. Прогнозирование механических свойств упруго-хрупкой углеродной матрицы в композитах / А. А. Ташкинов, В. Е. Шавшуков // Математическое моделирование систем и процессов. – Пермь, 1995. – № 3. – С. 97-100.

103. Ташкинов, А. А. Прогнозирование эффективных теплофизических характеристик пироуглеродных матриц [Текст] / А. А. Ташкинов, В. Е. Шавшуков // Математическое моделирование систем и процессов. – Пермь, 2002. – № 10. – С. 135-143.

104. Потапов, А. М. Перспективы использования углерод-углеродных композиционных материалов на основе вязкозных волокон для потребностей ракетно-космической техники / А.М. Потапов // Вопросы атомной науки и техники.- 2015.-№ 5 (99).-С. 152 – 157.

105.Соколкин, Ю. В. Технология и проектирование углерод-углеродных композитов и конструкций [Текст] / Ю. В. Соколкин, А. М. Вотинов, А. А. Ташкинов и др. – М. : Наука. Физматлит, 1996. – 240 с. – Библиогр. : с. 236-239.

106. Вильдеман, В. Э. Механика неупругого деформирования и разрушения композиционных материалов [Текст] / В. Э. Вильдеман, Ю. В. Соколкин, А. А. Ташкинов. – М. : Наука, 1997. – 288 с. – Библиогр. : с. 286-287.

107. Левин, В. М. О коэффициентах теплового расширения неоднородных материалов [Текст] / В. М. Левин // Известия АН СССР: Механика твердого тела. - 1967. - № 1. - С. 88-94.

108. Чередниченко, В.С. Донный нагреватель шахтной вакуумной высокотемпературной электропечи сопротивления / В.С.Чередниченко, Г.Ф.Скворцов, С.А.Алпатов, В.Ф. Добровольский, В.М.Бушуев / Патент на полезную модель № 115452.-2012.- Страна: Россия.

109. Митюшов, Е. А. Обобщенная проводимость и упругость макрооднородных гетерогенных материалов [Текст] / Е. А. Митюшов, П. В. Гельдт, Р. А. Адамеску. – М. : Metallurgia, 1992. – 145 с. – Библиогр. : с. 144.

110. Кноп, А. Фенольные смолы и материалы на их основе [Текст] / А. Кноп, В. Шейб. – М. : Химия, 1983. – 279 с. – Библиогр. : с. 277-278.

111. Пластики конструкционного назначения [Текст] : сб. научн. тр. под ред Е. Б. Тростянской. – М. : Химия, 1974. – 302 с. – Библиогр. : с. 299-301.

112. Конкин, А. А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы [Текст] / А. А. Конкин. – М. : Химия, 1974. – 375 с. – Библиогр. : с. 373-374.

113. Варшавский, В. Я. Композиционные материалы на основе углеродных волокон [Текст] / В. Я. Варшавский // Химия и технология высокомолекулярных соединений. – 1976. – Т. 8. – С. 67-121.

114. Малков, А. И. Реология в процессах образования и превращения полимеров [Текст] / А. И. Малков, С. Г. Куличихин. – М. : Химия, 1985. – 240 с. – Библиогр. : с. 238-239.

115. Джур, Є.О. Полімерні та композиційні матеріали в ракетно-космічній техніці [Текст] / Є.О. Джур, Л. Д. Кучма, Т. А. Манько // Підручник .- К.: Вища освіта .- 2003.- 399 с. - Библ. 393 – 398.

116. Иржак, В. И. Сетчатые полимеры [Текст] / В. И. Иржак, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопан. – М. : Наука, 1979. – 248 с. – Библиогр. : с. 246-247.

117. Бутковский, А. Г. Структурная теория распределенных систем [Текст] / А. Г. Бутковский. – М. : Наука, 1977. – 319 с. – Библиогр. : с. 317-318.

118. 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.

119. 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.

120. Скачков, В.А. Математическая модель процесса нагрева при автоклавном отверждении заготовок из композитных материалов [Текст] / В. А. Скачков, В. И. Иванов, Н. А. Карпенко // Термодинамика технологических систем. – Краматорск : КИИ, 1993. – С. 22-23.

121. Скачков, В.О. Адаптивне керування температурним режимом процесу автоклавного отвердіння композиційних матеріалів на основі вуглецевих волокон і полімерної матриці [Текст] / В. О. Скачков, В. І. Иванов, В. П. Грицай та інш. // Вісник Черкаського інженерно-технологічного інституту. – 2001. – № 4. – С. 78-81.

122. 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.

123. Татарников, О. В. Прочность тел вращения из пространственно-армированных углерод-углеродных композитов [Текст] / Татарников, О.В., Белов Н.В. Механика композитных материалов. Академия наук Латвии, Рига, № 5, 1992г. с.627-631.

124. Скачков, В.О. Про моделювання процесу нагрівання під час автоклавного затвердіння вуглепластикових заготовок [Текст] / В. О. Скачков, В. І. Иванов, Т. М. Нестеренко та інш. // «Металургія» (Наукові праці ЗДІА) – Запоріжжя : ЗДІА, 2008. – Вип. 18. – С. 146-151.

125. Скачков, В.О. Деякі аспекти математичного моделювання процесу нагрівання вуглепластикових заготовок під час автоклавного затвердіння [Текст] / В. О. Скачков, В. І. Иванов, В. І. Доненко, Ю. В. Мосейко // Вісник національного технічного університету ХПІ. – Харків, ХПІ, 2011. – Вип. 54. – С. 141-144.

126. Скачков, В. А. Разработка автоматизированных средств управления процессами автоклавного отверждения изделий из композитов [Текст] / В. А. Скачков, В. И. Иванов, А. Б. Комаров // Материалы второго всесоюзного совещания «Применение ЭВМ в научных исследованиях и разработках». – Днепропетровск : ИЧМ УССР, 1989. – С. 89-90.

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

128. 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.

129. 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.

130. 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.

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

132. Работнов, Ю.Н. Механические свойства композита с карбонизованной матрицей [Текст] / Ю. Н. Работнов, С. А. Колесников, В. С. Матицын и др. // Механика полимеров. – 1976. – № 2. – С. 235-240.

133. Скачков, В. А. Формирование плотности углеродных композитов при изотермическом уплотнении из газовой фазы [Текст] / В. А. Скачков, В. И. Иванов, А. В. Карпенко, Р. А. Шаповалов // Металлургия (Труды ЗГИА). – Запорожье : РИО ЗГИА, 2001. – Вып. 4. – С. 74-78.

134. Скачков, В. А. К расчету физико-механических характеристик карбонизованных углеродных композитов [Текст] / В. А. Скачков // Композиционные материалы в промышленности (СЛАВПОЛИКОМ). – Киев : УИЦ «Наука, Техника, Технология», 2007. – С. 105.

135. Борковських, В. А. Вплив термомеханічної обробки вуглепластиків на зниження механічних напружень, виникаючих під час карбонізації [Текст] / В. А. Борковських, Н. М. Борковських, В. В. Савин //

Вопросы атомной науки и техники. – Харьков : ННЦ «ХФТИ», 2006. – Вып. 1. – С. 110-113.

136. Банникова, Ю.Н. 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.

137. Островский, В. С. Пористость и проницаемость углеродных материалов [Текст] / В. С. Островский. – М. : Институт «Цветметинформация», 1971. – 90 с. – Библиогр. : с. 89.

138. Скачков, В.А. Исследование процессов отверждения углеродных композитов на основе феноло-формальдегидных связующих [Текст] / В.А.Скачков, О.Р.Бережная, В.И.Иванов и др. // Металлургия (Труды ЗГИА), вып.14. Запорожье: ЗГИА- 2006, стр 138-138.

139. Бичков, С. А. Технологія виробництва літальних апаратів із композитних матеріалів [Текст] / С. А. Бичков, О. О. Гайдачук // Под ред.. В. Е. Гайдачука .- Харків : ІСДО . – 1995 .- 376 с. - Библ. 375 – 376.

140. Соколкин, Ю. В. Исследование процессов деформирования и разрушения композитных материалов и конструкций при сложном нагруженном состоянии [Текст] / Ю. В. Соколкин, В. А. Скачков, М. Г. Танкеева // Механика конструкций из композиционных материалов. – Новосибирск : Наука, 1984. – С. 97-101.

141. Скачков, В. А. Моделирование термохимических процессов в технологии УУКМ / В.А. Скачков // Проблемы математического моделирования. – Днепродзержинск : ДГТУ, 2003. – С. 105.

142. 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.

143. 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.

144. Скачков, В. О. Моделювання й аналіз методів газофазового ущільнення поруватих вуглець-вуглецевих композитів [Текст] / В. О. Скачков, В. І. Іванов, В. Д. Карпенко // Математичне моделювання. – 2004. – № 2 (12). – С. 47-51.

145. Скачков, В.А. Про формування структурно-механічних змінювань під час карбонизации композитив на основи вуглецю / В. А. Скачков, С. А. Воденніков, В. І. Іванов, Т. М. Нестеренко // Математичне модулювання. – 2011. – № 2 (25). – С. 35-37.

146. 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.

147. Гусаченко, Е. И. Окисление углерода парами воды [Текст] / Е. И. Гусаченко, Л. Н. Стесик // Химическая физика. – 2008. – Т. 27, № 4. – С. 14-20.

148. Гремячкин, В. М. Газификация пористой частицы углерода в парах воды [Текст] / В. М. Гремячкин, Е. П. Мазанченко // Химическая физика. – 2010. – Т. 29, № 12. – С. 18-24.

149. Волкова, Н.Н. Кинетические закономерности окисления углерода воздухом, водяным паром и CO_2 в условиях фильтрации газообразного реагента [Текст] / Н. Н. Волкова, Е. А. Солганский, А. А. Жирнов, Г. Б. Манелис // Химическая физика. – 2007. – Т. 26, № 2. – С. 53-59.

150. Реакции углерода с газами [Текст] : М.: Иностранная литература, 1963. – 359 с. – Библиогр. : с. 355-358.

151. Химические и физические свойства углерода [Текст] : М. : Мир, 1969. – 366 с. – Библиогр. : с. 364-365.

152. Магарил, Р. З. Образование углерода при термических превращениях индивидуальных углеводородов и нефтепродуктов [Текст] / Р. З. Магарил. – М. : Химия, 1973. – 240 с. – Библиогр. : с. 238-239.

153. Palmer H. B., Hirt T. J. // Journal of Physical Chemistry. – 1969. – № 67. – P. 709-711.

154. Gay J. D., Kistiakowsky G. B. // The Journal of Chemical Physics. – 1965. – № 43. – P. 1720.

155. Осаждение из газовой фазы [Текст] : под ред. К. Пауэлла. – М. : Атомиздат, 1970. – 470 с. – Библиогр. : с. 465-469.

156. Франк-Каменецкий, Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике [Текст] / Д. А. Франк-Каменецкий. – М. : Наука, 1967. – 484 с. – Библиогр. : с. 480-483.

157. Дерягин, Б. В. Рост алмаза и графита из газовой фазы [Текст] / Б. В. Дерягин, Д. В. Федосеев. – М. : Наука, 1977. – 155 с. – Библиогр. : с. 154.

158. Кондратьев, В. Н. Кинетика и механизм газофазных реакций [Текст] / В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин. – М. : Наука, 1974. – 558 с. – Библиография в конце каждого раздела.

159. Кондратьев, В. Н. Термическое разложение метана [Текст] / В. Н. Кондратьев // Химическая кинетика и цепные реакции. – М. : Наука, 1966. – С. 165-172.

160. Летор, М. Исследование механизма некоторых цепных реакций [Текст] / М. Летор // Химическая кинетика и цепные реакции. – М. : Наука, 1966. – С. 265-285.

161. Федосеев, Д. В. Гетерогенное разложение метана на поверхности сажи при низких давлениях [Текст] / Д. В. Федосеев, С. П. Внуков // Доклады АН СССР. – 1973. – Т. 209, № 5. – С. 1162-1165.

162. Макаров, К. И. Исследование кинетики термического превращения метана. I Гетерогенные реакции [Текст] / К. И. Макаров, В. К. Печик // Кинетика и катализ. – 1975. – Т. XVI, Вып. 6. – С. 1484-1490.

163. Макаров, К. И. Исследование кинетики термического превращения метана. II Гомогенно-гетерогенная реакция [Текст] / К. И. Макаров, В. К. Печик // Кинетика и катализ. – 1975. – Т. XVI, Вып. 6. – С. 1491-1500.

164. Синани, И.Л. Кинетика кристаллизации пироуглерода при пиролизе метана / И.Л.Синани, В.М.Бушуев // Коррозия: материалы, защита.- Издат. Наука и технологии: М.-2012.- № 2.-С. 28-32.

165. Арефьев, Э. Ф. Исследование тормозящего действия водорода на процесс образования пироуглерода из метана при температуре 1000-1250 °С [Текст] / Э. Ф. Арефьев, Т. Д. Снегирева // Химия твердого топлива. – 1978. – № 3. – С. 41-43.

166. Марьясин, И. А. Кинетика роста углеродной поверхности в интервале температур 1400-1700 °С [Текст] / И. А. Марьясин, П. А. Теснер // Доклады АН СССР. – 1961. – Т. 140, № 5. – С. 1121.

167. Теснер, П. А. Кинетика образования пироуглерода при термическом разложении метана [Текст] / П. А. Теснер, М. М. Полякова, С. С. Микеева // Доклады АН СССР. – 1972. – Т. 203, № 2. – С. 402-405.

168. Городецкий, А. Е. 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.

169. Арефьева, Э. Ф. Кинетика образования пироуглерода из метана и ацетилена при температуре выше 1000 °С [Текст] / Э. Ф. Арефьева, И. С. Рафалькес, П. А. Теснер // Химия твердого топлива. – 1977. – № 5. – С. 113- 116.

170. Березина, З. Н. Образование пироуглерода при пиролизе индивидуальных углеводородов [Текст] / З. Н. Березина, Р. З. Магарил // Химия твердого топлива. – 1977. – № 5. – С. 756-759.

171. Теснер, П. А. О причинах нарушения кинетики первого порядка процесса образования пироуглерода из метана [Текст] / П. А. Теснер, Т. В.

Текунова, Т. Д. Снигирева // Химия твердого топлива. – 1980. – № 4. – С. 114-119.

172. Теснер, П. А. Кинетика образования пироуглерода [Текст] / П. А. Теснер // Химия твердого топлива. – 1983. – № 5. – С. 111-118.

173. Бородина, Л. М. Кинетика образования пироуглерода из ацетилена [Текст] / Л. М. Бородина, П. А. Теснер // Химия твердого топлива. – 1983. – № 4. – С. 157.

174. Cay, J. D. Kistiakowsky G. B., Michael J. V., Niki H. C. // The Journal of Chemical Physics. – 1965. – Vol. 43, N 5. – P. 1720-1726.

175. Скачков, В. А. Технология углеграфитовых и углеродных композиционных материалов [Текст] : Учебн. пособие / В. А. Скачков, О. Р. Бережная. – Запорожье : ЗГИА, 2012. – 264 с. – Библиогр. : с. 262-263.

176. Шорин, С. Н. Теплопередача [Текст] / С. Н. Шорин. – М. : Высшая школа, 1964. – 489 с. – Библиография в конце каждого раздела.

177. Панченков, Г. М. Химическая кинетика и катализ [Текст] / Г. М. Панченков, В. П. Лебедев. – М. : Химия, 1974. – 582 с. – Библиография в конце каждого раздела.

178. Камке, Я. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям [Текст] / Я. Камке. – М. : Наука, 1965. – 703 с. – Библиогр. : с. 700-702.

179. Рудобашта, С. П. Массоперенос в системах с жидкой фазой / С. П. Рудобашта. – М. : Химия, 1980. – 248 с. – Библиогр. : с. 246-247.

180. Рид, Р. Свойства газов и жидкостей [Текст] / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. – Л. : Химия, 1982. – 592 с. – Библиография в конце каждого раздела.

181. Борковских, В. А. Исследование характеристик углерод-углеродного материала УКПМ // В. А. Борковских, Н. Н. Борковских, В. П. Гнездилова, В. В. Савин // Металлургия (Труды ЗГИА). – Запорожье : ЗГИА, 2000. – Вып. 3. – С. 55-58.

182. Свойства конструкционных материалов на основе углерода [Текст] : Справочник ; под ред. В. М. Соседова. – М. : Машиностроение, 1975. – 335 с. – Библиогр. : с. 330-334.

183. Скачков, В. А. Исследование остаточного напряженного состояния в пластинчатом пирографите [Текст] / В. А. Скачков, В. И. Иванов, А. В. Карпенко // Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и образовании. Технические науки : сб. научн. трудов. – Одесса : ИМФ Украины, 2008. – Т. 4. – С. 43-45.

184. Лехницкий, С. Г. Теория упругости анизотропного тела [Текст] / С. Г. Лехницкий. – М. : Наука, 1977. – 415 с. – Библиография в конце каждого раздела.

185. Андреев, Е. П. Графит с пироуглеродной пропиткой в тепловой зоне для выращивания профилированного сапфира / Е. П. Андреев, А. И. Гайдук, В. А. Гурин и др. // Вопросы атомной науки и техники. – 2008. – № 1. – С. 185-188.

186. Кнорре, В. Г. Сажа из ацетиленов [Текст] / В. Г. Кнорре, П. А. Теснер // Процессы горения в химической технологии и металлургии : сб. научн. трудов. – Черноголовка : ОИХФ АН СССР, 1975. – С. 58-69.

187. Скачков, В. А. Определение кинетических параметров процесса осаждения пиролитического углерода [Текст] / В. А. Скачков, Р. А. Шаповалов, В. И. Иванов // Металлургия (Научные труды ЗГИА). – Запорожье: ЗГИА, 2000. – Вып. 3. – С. 52-55.

188. Колесников, С. А. Уплотнение углеродных заготовок путем пиролиза газа в промышленных печах [Текст] / С. А. Колесников, В. И. Костиков, А. М. Васильева // Химия твердого топлива. – 1991. – № 6. – С. 114-122.

190. Гурин, В. А. Газофазные методы получения углеродных и углерод-углеродных материалов [Текст] / В. А. Гурин, В. Ф. Зеленский // Вопросы атомной науки и техники. – 1999. – Вып.4 (76). – С. 23-31.

191. Лыков, А. В. Тепломассообмен [Текст] : Справочник / А. В. Лыков. – М. : Энергия, 1971. – 560 с. – Библиография в конце каждого раздела.

192. Скачков, В.А. Плотность углеродных композиционных материалов при уплотнении в условиях термоградиента [Текст] / В. А. Скачков, В.П. Грицай, В. И. Иванов, Т. Н. Нестеренко // Металлургия (Труды ЗГИА). – Запорожье : ЗГИА, 2004. - Вып. 10. - С. 99-102.

193. Гурин, В.А. Кристаллическая структура пирографита и каталитически осажденного углерода [Текст] / В. А. Гурин, С. В. Габельков, Е. С. Полтавцев и др. // Вопросы атомной науки и техники. – 2006. – Вып.4. – С. 195-199.

195. Скачков, В. А. Формирование триботехнических характеристик пирографита различной структуры [Текст] / В. А. Скачков // Металургія (Наукові праці ЗДІА). – Запорожье : ЗГИА, 2012. – Вып. 2(27). – С. 120-127.

196. Скачков, В.А. К расчету уплотнения углеродных композитов пироуглеродом из пропана в плоском реакторе [Текст] / В. А. Скачков, В. И. Иванов, Ю. В. Мосейко, А. В. Карпенко // Материалы XXV международной конференции «Математические методы в технике и технологиях» (Труды конференции). – Саратов, 2012. – С. 140-141.

197. Скачков, В. А. Математична модель формування щільності пористих вуглецевих композитів під час газифікації // В. А. Скачков, В. І. Иванов, В. В. Стойчев // Материалы XXVIII международной конференции «Композиционные материалы в промышленности» (Труды конференции). – Ялта, 2008. – С. 170-172.

198. Скачков, В. А. К расчету процесса уплотнения пористой структуры углерод-углеродных композитов в плоском реакторе [Текст] / В. А. Скачков, В. И. Иванов // Композиционные материалы в промышленности. – Ялта, 2010. – С. 159-161/

199. Скачков, В.А. Моделирование процесса уплотнения углерод-углеродных композитов пироуглеродом в плоском реакторе [Текст] / В. А. Скачков, В. И. Иванов, В. П. Грицай, С. В. Болюк // В мире научных открытий. – 2010. – № 4 (10), часть 10. – С. 147-151.

200. Скачков, В.А. Моделирование формирования плотности углеродных композитов из газовой фазы в условиях термоградиента [Текст] / В. А. Скачков, В. И. Иванов, В. Д. Карпенко, О. С. Воденникова // Материалы XXIV международной конференции «Математические методы в технике и технологиях» (Труды конференции). – Саратов, 2011. – С. 71-2.

201. Skachkov, V. Model formulation of high-temperature processing for structurally non – inform medium on the basis carbon [Text] / V. Skachkov, I. Ivanov, S. Egorov etc. // The Advanced science open access journal. – 2011. – Vol. 4. – P. 16-19.

202. Скачков, В.О. Про моделювання газофазового ущільнення вуглець-вуглецевих композитів [Текст] / В. О. Скачков, В. І. Іванов, С. А. Воденніков, Ю. В. Мосейко // Восточно-Европейский журнал передових технологій.- 2013.- 2/5 (62).- стр. 16 – 19.

203. Скачков, В.А. Кинетика процесса пропитки пористых углеродных материалов расплавом кремния [Текст] / В. А. Скачков, В. И. Иванов, О. Р. Бережная, А. В. Карпенко // Металлургия (труды ЗГИА). – Запорожье : РИО ЗГИА, 2002. – Вып. 6. – С. 100-102.

204. Костиков, В. И. Взаимодействие металлических расплавов с углеродными материалами [Текст] / В. И. Костиков, А. Н. Варенков. – М. : Metallurgia, 1981. – 184 с. – Библиогр. : с. 181-183.

205. Oel, H. I. // Berichte Deutsch Keram. Gesellschaft. – 1961. – Bd.38 (6). – S. 258-260.

206. Найдич, Ю. В. Поверхностные явления в расплавах и образующихся из них твердых фаз [Текст] / Ю. В. Найдич, В. С. Журавлев. – Нальчик : Кабардино-Балкарское книжное изд-во, 1965. – С. 47-52.

207. Скачков, В.А. Анализ процессов взаимодействия жидкого кремния с углеродными материалами [Текст] / В. А. Скачков, О. Р. Оверчук, Ю. Ф. Терновой и др. // *Металлургия (Труды ЗГИА)*. – Запорожье : ЗГИА. 2003. – Вып. 8. – С. 67-71.

208. Бережная, О. Р. Селективное карбидообразование при силицировании углерод-углеродных композиционных материалов металлургического назначения [Текст] : автореф. дисс. канд. техн. наук : / О. Р. Бережная ; [Луцький національний]. – Луцк, 2012. – 20 с.

209. Фиалков, А. С. Углерод, межслоевые соединения и компоненты на его основе [Текст] / А. С. Фиалков. – М. : Аспект Пресс, 1997. – 718 с. – Библиография в конце каждого раздела.

210. Тарабанов, А. С. Силицированный графит [Текст] / А. С. Тарабанов, В. И. Костиков. – М. : Металлургия, 1977. – 208 с. – Библиогр. : с. 206-207.

211. Быховский, А. И. Растекание [Текст] / А. И. Быховский. – Киев: Наукова думка, 1983. – 191 с. – Библиогр. : с. 189-190.

212. Байгушев, В. В. Технологія виробництва композиційних вуглець-вуглецевих матеріалів електротермічного призначення [Текст] : автореф. дис. канд. техн. наук : 05.17.06 / В. В. Байгушев ; [Український національний хіміко-технологічний університет]. – Дніпропетровськ, 2006. – 17 с.

213. Бережная, О.Р. Улучшение свойств углерод-кремниевых композитов [Текст] / О. Р. Бережная, В. И. Иванов, А. В. Карпенко, Ю. В. Моисейко // *Materiály V mezinárodní vědecko-praktická konference «Moderní vymoženosti vědy - 2010»*. – Praha, Publishing House «Education and Science» s.r.o.. – 2010. – С. 10-11.

214. Шалай, О.М. Технологічні аспекти виготовлення алюмінієвих композиційних матеріалів для деталей двигунів [Текст] / [О. М. Шалай, В. М. Платонов, Ш. Л. Оборский, В. О. Шалай] // *Вісті академії інженерних наук України*. – 2006. – № 1 (28). – С. 59-64.

215. 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.

216. Тихонов, А. Н. Уравнения математической физики [Текст] / А. Н. Тихонов, А. А. Самарский. – М. : Наука, 1977. – 735 с.

217. Скачков, В.А. Некоторые аспекты износа композиционных материалов адаптационного типа [Текст] / В. А. Скачков, В. И. Иванов Ю. В. Мосейко С. С. Сергеенко // Материалы VIII международной конференции «Стратегия качества в промышленности и образовании». – Варна, 2012. – Т. 1. – С. 137-138.

218. Сенатрев, А. Н. К механизму фрикционного переноса и самосмазывания ПТФЭ [Текст] / А. Н. Сенатрев, В. А. Смуругов // Трение и износ. – 1991. – Т. 12, № 6. – С. 1023-1027.

219. Скачков, В.А. Моделирование процесса пропитки пористых углерод-углеродных композиционных материалов жидким кремнием // В. А. Скачков, О. Р. Бережная, В. И. Иванов и др. // Металлургия : труды ЗГИА. – Запорожье : РИО ЗГИА, 2011. – Вып. 24. – С. 108-112.

220. Скачков, В.А. Деякі аспекти одержання вуглець-алюмінієвих композиційних матеріалів триботехнічного призначення [Текст] / В. А. Скачков, С. А. Воденніков, В. І. Иванов та інш. // «Металургія» (Наукові праці ЗДІА). – Запоріжжя : ЗДІА, 2011. – Вип. 25. – С. 116-120.

221. Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Справочник [Текст] : под ред. В. П. Соседова. – М. : Металлургия, 1975. – 335 с. – Библиогр. : с. 256-258.

222. Скачков, В. А. Исследование процесса износа фрикционных изделий на основе композитов [Текст] / В. А. Скачков, В. И. Иванов // Матеріали другої міжнародної науково-практичної конференції «Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях і сталий розвиток». – Київ, 2010. – С. 47-48.

223. Машков, Ю.К. Трение и модифицирование материалов трибосистем [Текст] : Учебное пособие / Ю. К. Машков, К. Н. Полещенко, С. Н. Поворознюк, П. В. Орлов. – М. : Наука, 2000. – 280 с. – Библиогр. : с. 278-279.

224. Горячева, И. Г. Механика фрикционного взаимодействия [Текст] / И. Г. Горячева. – М. : Наука, 2001. – 478 с. – Библиогр. : с. 472-477.

225. Буря, А. И. Об улучшении свойств фенилона путём карбонильного никеля [Текст] / А. И. Буря, А. П. Трофимович, О. Г. Приходько, И. А. Фомичев // Вопросы химии и химической технологии. – Харьков, 1976. – Вып. 42. – С. 101-103.

226. 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.

227. Буря, А. И. 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.

228. 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.

229. Семенов, А. П. Металлофторопластовые подшипники [Текст] / А. П. Семенов, Ю. Э. Савинский. – М. : Машиностроение, 1976. – 192 с. – Библиогр. : с. 190-191.

230. Васин, Р. А. О применении СН-ЭВМ для расчета упруго-пластических оболочек при сложном нагружении [Текст] / Р. А. Васин // Методы расчета и проблемы прочности конструкций из современных материалов. – Владивосток, 1983. – С. 82-93.

231. Васин, Р. А. О применении СН-ЭВМ к задачам расчета НДС пластин и оболочек [Текст] / Р. А. Васин, Н. Н. Столяров // Прикладная механика. – 1984. – № 8. – С. 68-73.

232. Удрис, А. О. Исследование деформирования и разрушения стеклопластика со спиральным армированием 45° при простом и сложном нагружении [Текст] / А. О. Удрис, Э. Т. Упитис, Г. А. Тегрес // Механика композитных материалов. – 1984. – № 5. – С. 805-813.

233. Авьякан, Р. А. Изучение прочности и деформируемости органопластиков при пропорциональном деформировании и сложном нагружении [Текст] / Р. А. Авьякан, И. И. Даникова, О. В. Лебедова, Т. В. Соколова // Механика композитных материалов. – 1983. – № 5. – С. 930-933.

234. Маньковский, В. А. Закономерность кратковременной и длительной прочности композитов при сложных напряженных состояниях [Текст] / В. А. Маньковский // Механика композитных материалов. – 1983. – № 5. – С. 799-804.

235. Скачков, В. А. Деформационная анизотропия и разрушение при сложном нагружении композиционных материалов триботехнического типа [Текст] / В. А. Скачков // Тез. докл. Второй наук.-техн. конф. Запорожье: ЗНТУ, 2012. – С. 15-16.

236. Скачков, В. А. 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.

237. Скачков, В. А. Формирование структуры и функциональных свойств композиционных материалов на основе углерода [Монография] / В. А. Скачков. – Запорожье : ЗГИА, 2013. – 300 с. – Библиогр. : с. 275-298.

238. Горелик, С. С. Рентгенографический и электроннографический анализ металлов [Текст] / С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев. – М. : Metallurgizdat, 1963. – 281 с. – Библиогр. : с. 277-280.

239. Порай-Комиц, М. А. Практический курс рентгеноструктурного анализа [Текст] / М. А. Порай-Комиц. – М. : МГУ. – Т. 2. 1960. – 196 с. – Библиогр. : с. 195.

240. Скачков, В.А. Формирование структуры и свойств композиционных материалов системы SiC-Si-C [Текст] / В. А. Скачков, О. Р. Бережная, В. И. Иванов, А. В. Карпенко // Нові сталі та стопи і методи їх оброблення для підвищення надійності та довговічності виробів. – Запоріжжя: ЗНТУ, 2003. – С. 64-65.

241. Awasthi, S. Carbon/carbon composite materials for aircraft brakes [Text] / S. Awasthi, J. L. Wood // Advanced Ceramik Materials. – 1988. – Vol. 3, –N 5. – P. 449-451.

242. Kirkhard, P. P. Carbon aircraft brakes a description [Text] / P. P. Kirkhard // Proceedings on 5 the conference on Industrial Carbon and Graphite. Lond: Industrial Chemical Society. – 1975. Vol. 1. – P. 483.

243. Fitzer, E. Influence of process parameters on the mechanical properties of c/c composites with pitch as matrix precursors [Text] / E. Fitzer, W. Huttner, L. Manocha // 14 th Bienrial Conference on Carbon. American Carbon Committee, 1979. – P. 24-242.

244. Thomas, C. R. Advanced carbon-carbon composites for structural applications [Text] / C. R. Thomas, E. J. Walker // Carbon Fibres their Place in Modern Technology. – 1997. – N 19. – P. 122-123.

245. Елютин, В. П. Высокотемпературные материалы [Текст] / В. П. Елютин, В. И. Костиков, Б. С. Лысов. - М. : Metallurgiya, 1973. – 463 с. – Библиогр. : с. 460-462.

246. Washburn, E. W. – Phys. Rev. – 1921. – Vol. 17, N 3. – P. 273-285.

247. Елютин, В. П., Костиков В. И., Маурах М. А. // Известия ВУЗов. Черная металлургия». – 1965. – № 1. – С. 50-54.

248. Григорьев, С.М. Порошковая металлургия легирующих и композиционных материалов [монография] / С.М. Григорьев, В.А. Скачков, О.Р. Бережная // Запорожье: ЗНУ, 2017. – 738с.

249. Костиков, В. И. Гидродинамика пористых графитов [Текст] / В. И. Костиков, Г. В. Белов. – М. : Metallurgiya, 1988. – 208 с.

250. Diener, G. Bounds for the nonlocal effective properties of random media [Text] / G. Diener, Ch. Raabe, J. Weissbarth // J. Mech. and Phys. Solids. – 1982. – Vol. 30, N 5. – P. 305-322.

251. Kröner, E. Bounds for effective elastic moduli disordered materials [Text] / E. Kröner // J. Mech. and Phys. Solids. – 1967. – Vol. 15, N 5. – P. 319-324.

252. Бахвалов, Н. С. Осреднение дифференциальных уравнений с частичными производными с быстро осциллирующими коэффициентами [Текст] / Н. С. Бахвалов // ДАН СССР. – 1975. – № 3. – С. 516-519.

253. Гобрачев, В. И. Эффективные механические характеристики неоднородных тел с периодической структурой [Текст] / В. И. Горбачев // Упругость и неупругость. – М. : МГУ, 1977. – Вып. 5. – С. 7-11.

254. Победря, Б. Е. Некоторые задачи о равновесии упругого параллелепипеда [Текст] / Б. Е. Победря, С. В. Шешенин // Известия АН СССР. Механика твердого тела. – 1981. – № 1. – С. 74-86.

255. Кунин, И. А. Теория упругих сред с микроструктурой [Текст] / И. А. Кунин. – М. : Наука, 1975. – 415 с. – Библиография в конце каждого раздела.

256. Адамеску, Р. А. Анизотропия физических свойств металлов / Р. А. Адамеску, П. В. Гельд, Е. А. Митюшев. – М. : Metallurgia, 1985. – 136 с. – Библиогр. : с. 135.

257. Кислый, П.С. Высокотемпературные неметаллические нагреватели/ П.С.Кислый .-Киев : Наукова думка,1981.- С.392.

258. Арендарчук, А.В. Состояние и тенденции развития конструкций вакуумных электропечей сопротивления для термообработки и спекания/ А.В. Арендарчук //Электротехническая промышленность.- Серия 12: Обзорная информация.- 1988.- Вып. 10.- С.4-5.

259. Баринов, Ю.М. Современные вакуумные электропечи сопротивления/ Ю.М.Баринов// Тез. докл. Всесоюзного научн.-технич. совещания по электротермии.- М.: Информэлектро, 1988.-С.4-6.

260. Самсонов, Г.В. Тугоплавкие покрытия/ Г.В.Самсонов, А.П. Этик// М.: Metallurgy, 1973.- 400 с.

261. Самсонов, Г.В. Тугоплавкие соединения/ Г.В. Самсонов, И.М. Винницкий// Справочник. М.: Metallurgy, 1976.- 560 с.

262. Электротермическое оборудование/ Под ред. А.Л. Альтгаузена//М.: Энергия, 1980.- 416 с.

263. Мармер, Э.Н. Углеродистые материалы/ Э.Н.Мармер// М.: Metallurgy, 1973.-С.136.

264. Заявка № 225592 Великобритания, МКИ Н 05 В 3/62. Графитовый нагревательный элемент в защитной среде инертного газа. Paul Walter Dominic.- № 9117221.3; Заявл. 09.08.91; Опубл. 10.02.93, ИСМ 5/38.-1994, С.57.

265. Пат.5154785 США, МКИ С 04 В 37/100, В 31 С 13/00. Способ изготовления нагревательного элемента. Tabata Ketsu Hiro. США.- №824112. Заявл. 10.05.95; Опубл. 03.03.97, ИСМ 4/53.-1997, С.5.

266. Пат.5217657 США, МКИ В 29 С 43/18. Способ изготовления углерод-углеродных композитов. Englen Glem В.- № 783577; Заявл. 28.10.91; Опубл. 08.06.93, ИСМ 20/41.- 1994, С.26.

267. Вакуумно-компрессорная печь сопротивления для совершенствования технологии термообработки спецсталей фирмы Vacuum Furnace Systems Corp.// Ind. Heat. - № 1 .- 1991.-58.- С.9.

268. Пргресс в электротермии Electrthermic chand devant/ De Keyser I.C.// Belg. Bus etind. 12-й Конгресс Международного союза по электротермии. Обзор докладов.- 1992.-9.- № 8.- С. 104-105.

269. Кутяев, В.М. Повышение надежности насосов нормального нефтяного ряда при применении силицированного графита / В.М. Кутяев, Р.Н.Мошков // Конструкционные материалы на основе углерода. Вып.12, 177.- С. 106 – 111.

270. Аристов, Г.Г. Огнеупорные изделия для разливки стали / Г.Г.Аристов // М.: Metallurgy, 1968.- 264с.

271. Мостовой, Л.А. Применение силицированного графита в турбинных датчиках расхода / Л.А.Моствой // Конструкционные материалы на основе углерода. Вып.12, 177.- С. 102– 104.

272. Тарабанов, А.С. Некоторые антифрикционные свойства силицированного графита / А.С.Тарабанов, Ю.И.Кошелев, Л.А.Мостовой // Конструкционные материалы на основе углерода. Вып.12, 177.- С. 147– 149.

273. Антипин, Г.А. Применение силицированного графита в различных узлах трения/ Г.А. Антипин, М.Т. Банников, Г.М. Ханицкая // Конструкционные материалы на основе углерода. Вып.12, 177.- С. 98– 99.

274. Михайлец, Е.С. Использование силицированного графита в торцевых уплотнениях осевых насосов / Е.С.Михайлец // Конструкционные материалы на основе углерода. Вып.12, 177.- С. 100-101.

275. Павлов, С.В. Результаты разработки и исследований работоспособности камер сгорания ЖРДМТ из УУКМ / С.В. Павлов, В.Д. Грачев, А.С. Токарев // Ракетно-космическая техника, вып. 3 (136). НИИ тепловых процессов, 1992 г. 30-33 с.

276. Черненко, Н.М. Технологические аспекты получения жаропрочных углерод-углекерамических композиционных материалов / Н.М. Черненко, Н.Ю. Бейлина, Д.Н. Черненко // 3-я международная научно-практическая конференция «Композиционные материалы: производство, применение, тенденции рынка» «Препреги, премиксы, SMC/BMC/SIC. Материалы. Технологии. Применение». – Москва. – 2009. - С.2 – 8.

277. Потапов, А.М. Перспективы использования углерод-углеродных композиционных материалов на основе вязких углеродных волокон для потребностей ракетно-космической техники // Вопросы атомной науки и техники. 2015. №5(99) С. 152 – 156. ISSN 1562-6016.

278. Буланов, И. М. Технология ракетных и аэрокосмических конструкций из композиционных материалов [Текст]: учебник для вузов /

И. М. Буланов, В.В. Воробей. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1998. – 516 с.

279. Кошлаков, В.В. Перспективы применения композиционных материалов в ракетных двигателях / В.В. Кошлаков, В.В. Миронов // Ракетно-космические двигательные установки: сборник материалов Всероссийской научно-технической конференции. М.: Изд-во МГТУ имени Н.Э. Баумана, 2008. – С. 10-11.

280. Грачева, Л.И. Тепловое деформирование углерод-углеродных композиционных материалов с различными схемами армирования при термоциклировании // Проблемы прочности, 2007, № 3 С. 118 – 133. ISSN 0556-171X.

281. ГОСТ 28157-89. Методы определения стойкости к горению.

282. Шурик, А.Г. Технологические особенности изготовления деталей тепловых узлов из УУКМ / А.Г. Шурик, В.М.Бушуев, П.И.Панов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Аэрокосмическая техника.- Пермь: 2013.- № 34.- С.96-107.

283. Гаращенко, Я.Н. Разработка конструкции имплантата позвонка грудного отдела позвоночника с применением углерод-углеродного композита / Я.Н.Гаращенко, Г.К.Крыжный, А.И.Попов, Е.Г.Белый / Сучаснитехнології в машинобудуванні.- 2016.-вип. 11.-С.87-91.

284. Бушуев, В.М. Разработкатехнологического процесса изготовления несущей основы герметичных конструкций на основе углерод-углеродных композиционных материалов / В.М.Бушуев, И.Л.Синани // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение. Материаловедение.- Пермь: 2016.- Том 18.-№ 1.- С.43-53.

285. Синани, И.Л. Углерод-углеродные материалы для ортопедии и травматологии / И.Л.Синани, А.Г.Шурик, Ю.К.Осоргин, В.М.Бушуев // Российский журнал биомеханики.- Изд. ПНИПУ: Пермь.-2012.-Том: 16.-№ 2.-С.74-82.

286. Синани, И.Л. Стойкость углерод-углеродных композиционных материалов семейства «углекон» в агрессивных средах / И.Л.Синани, В.М.Бушуев // Коррозия: Материалы. Защита.- Издат. Наука и технологии: М.-2013.- № 2.-С. 36-40.

287. Кенигфест, А.М. Углерод-углеродные фрикционные материалы для тормозных систем автомобильной и другой современной техники / А.М. Кенигфест, Е.И.Крамаренко, В.В.Кулаков, С.А. Лисовский, Г.Н.Гусаков // Трение и смазка в машинах и механизмах.- М.: Машиностроение, 3008, №5.- С.32-34.

288. Крамаренко, Е. И. Авиационные тормоза с углеродными фрикционными дисками// Е.И.Крамаренко, В.В.Кулаков, А.М. Кенигфест, В.В.Мазалов // Трение и износ.- 2006.- том. 37, № 3.- С. 290 - 298.

289. Скачков, В. А. Високотемпературні композиційні матеріали на основі вуглецю та кераміки [монографія]/ В.А.Скачков, О.Р.Бережная Ю.О.Белоконь // Запорожье: ЗГИА, 2016. – 301с.

290. Скачков, В. А. Газофазные процессы в технологии высокотемпературных композиционных материалов [монография]/ В.А.Скачков, О.Р.Бережная // Запорожье: ЗГИА, 2016. – 145с.

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор
ОАО «Укрграфит»
С.В.Кутузов
2011г.



«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор ЗГИА
профессор, д.ф.м.н.
В.И.Пожуев
2011г.



А К Т

о проведении совместных исследований по
совершенствованию структуры и свойств материала
тормозных колодок автомобиля ВАЗ.

Настоящим актом подтверждается, что ОАО «Укрграфит» и филиал кафедры Металлургии цветных металлов ЗГИА при ОАО «Укрграфит» проведены исследования по совершенствованию материала тормозных колодок и исследованию их свойств с целью стабилизации коэффициентов трения в условиях жидких сред (воды).

В структуру фрикционного многокомпонентного композиционного материала введен препрег на основе синтетического каучука и фенолформальдегидной смолы новолачного типа.

Установлено, что введение препрега в пределах 3...4 % повышает значения коэффициента сухого трения на 5%, твердость по Бринеллю находится в пределах 26...28 МПа. Коэффициент трения в условиях влажной среды для композита с содержанием препрега 3..4% повышает коэффициент трения с 0,22 до 0,27.

Проведенные исследования показали, что модернизированная структура фрикционного композита с 3..4 % препрега повышает эксплуатационную надежность тормозных колодок автомобиля ВАЗ и может быть рекомендована для натуральных испытаний.

От ОАО «Укрграфит»

Начальник управления
по технологии


В.В.Деркач

От ЗГИА

Руководитель работы,
доцент, к.т.н.


В.А.Скачков

Заведующий НИС, к.т.н.

Ю.П.Насекан

ДОДАТОК Б

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор
ОАО «Укрграфит»
С.В.Кутузов
2011г.



«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор ЗГИА
профессор д.ф.м.н.
В.И.Пожуев
2011г.



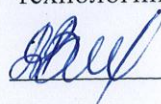
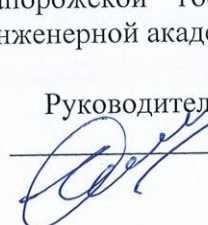
А К Т

подтверждения использования результатов законченной НИР
по теме «Исследование технологии и свойств композиционных
материалов на основе углерода»

Настоящий Акт подтверждает, что проведенный комплекс работ по отработке температурно-временных режимов и способов защиты изделий 339, 264, 291 в процессе карбонизации обеспечивает требуемые по техническим условиям показатели качества указанных изделий и повышает выход годной продукции на 15 %.

Внедрение результатов законченной НИР обеспечивает получение годового экономического эффекта в размере 553100 грн (пятьсот пятьдесят три тысячи сто грн.)

От ОАО «Укрграфит»

Начальник управления по
технологии

В.В.Деркач
От Запорожской государственной
инженерной академииРуководитель НИР, к.т.н.
В.А.Скачков

В.А.Скачков

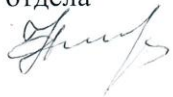
«Утверждаю»
 Гл. инженер
 ГЗ «Углекомпозит»
 Лапченко В.П.
 2006 г.



Акт
отработки технологии получения низкоплотного УУКМ
высадкой из водной суспензии

1. Объектом отработки является технологические режимы высадки из водных суспензий низкоплотных УУКМ (НПУУКМ)
2. Цель отработки – обеспечение равномерного распределения плотности НПУУКМ по толщине.
3. Исследованные технологические параметры:
 - фракционный состав феноло – формальдегидной смолы;
 - фракционный состав возвратов НПУУКМ;
 - распределение по длинам карбонизованных вискозных волокон;
 - величина гидростатического напора;
 - остаточное давление при вакуумировании системы;
 - концентрационный состав водной суспензии.
4. Результаты отработки
 - плотность нижней части заготовки – $0,23 \pm 0,01$ г/см³;
 - плотность средней части заготовки – $0,21 \pm 0,01$ г/см³;
 - плотность верхней части заготовки – $0,24 \pm 0,01$ г/см³.
5. Заключение.
 Отработанные технологические режимы высадки заготовки из водных суспензий обеспечивают плотность НПУУКМ в допустимых технологических пределах $0,23 \pm 0,02$ г/см³.

От ГЗ «Углекомпозит»
 Нач. технологического
 отдела



Сидоренко Н. С

От ЗГИА
 Доцент каф. МЦМ, к.т.н.




Скачков В.А.

Ассистент каф. МЦМ



Карпенко А.В

"УТВЕРЖДАЮ"
 Заместитель технического
 директора в энергетике
 ОАО "Укрграфит"

 С.М.Морковненков
 2008г.

А К Т

опытного опробования эжектора с износостойким
 композиционным покрытием на основе карбида кремния

Комиссия в составе:

Председатель - главный энергетик ОАО "Укрграфит"
 Ремига В.В.

Члены комиссии - начальник цеха №2 Балута Ю.М.
 - доцент ЗГИА, к.т.н. Скачков В.А.
 - аспирант ЗГИА Белоконь Ю.А.

рассмотрела результаты опытно-промышленного
 опробования эжекторов, предназначенных для подачи газовой
 пылевой среды в технологическое оборудование в условиях
 увеличения линейной скорости и активного перемешивания.

Эжекторы, выполненные из рядовых и специальных
 сталей, имеют ресурс в пределах 7 ... 18 часов.

Эжекторы с износостойким композиционным покрытием
 на основе карбида кремния имеют ресурс в пределах 700 ...
 800 часов.


Учитывая существенное повышение ресурса, эжектор с
 износостойким покрытием может быть рекомендован для
 дальнейшего промышленного использования.

Настоящий Акт не может быть использован для
 финансовых расчетов.

Председатель комиссии


 В.В.Ремига

Члены комиссии


 Ю.М.Балута


 В.А.Скачков


 Ю.А. Белоконь



«Утверждаю»
 Заместитель председателя
 правления ОАО «Углекомполит»
 А.М. Шосток
 11 2012 г.

АКТ

опытного использования расчетно-экспериментальных методик в технологии силицирования углерод-углеродных композиционных материалов

1. На основе разработанных расчетных методик и их экспериментальном апробировании были установлены параметры исходных материалов и технологические режимы:
 - вязкость фенолоформальдегидного связующего новолачного типа – 120 ± 10 секунд по ВЗ - 246;
 - толщина оксидного покрытия, обеспечивающего защиту углеродных волокон ВМН – 4 от реакционного взаимодействия с расплавленным кремнием, составляет $0,2 \pm 0,05$ мкм;
 - плотность углерод-углеродного композиционного материала, карбонизованного в среде азота при температуре 900 ± 40 °С, составляет $1,21 \pm 0,02$ г/см³;
 - остаточное давление в процессе силицирования $P_{ост} = 10 \pm 2$ мм рт.ст.;
 - температура пропитки жидким кремнием $T_{пр} = 1470 \pm 10$ °С;
 - температура карбидизации $T_k = 1640 \pm 30$ °С.
2. Опытная отработка процесса силицирования проводилась с выполнением следующих параметров:
 - а) карбонизованный углерод-углеродный композиционный материал:
 - плотность – $1,23$ г/см³;
 - пористость – 24 %;
 - б) остаточное давление в электро-вакуумной печи СШВГ 8.8/24–УХЛ 4 – 9...11 мм рт.ст.;
 - в) температурно – временной режим:
 - нагрев до 1460 °С + 10 °С выдержка – 30 мин;
 - нагрев до 1480 °С + 10 °С выдержка – 30 мин;
 - нагрев до 1630 °С + 20 °С выдержка – 20 мин;
 - охлаждение – совместно с печью до температуры $70 + 20$ °С.
3. Характеристики полученного силицированного углерод-углеродного композиционного материала:
 - а) фазовый состав:
 - SiC – 30 ± 2 %; Si – 4 ± 1 %; C – 58 ± 5 %; SiO₂ – $2,9 \pm 0,2$ %;
 - б) плотность:
 - плотность $2,28 \pm 0,03$ г/см³;
 - в) предел прочности в плоскости армирования:
 - на сжатие 260 ± 10 МПа;
 - на растяжение 560 ± 10 МПа.

4. Заключение:

Опытная отработка технологии силицирования углерод-углеродных композиционных материалов позволила установить:

- а) достоверность методик расчета режимов силицирования;
- б) эффективность нанесения на углеродные волокна защитных оксидных покрытий;
- в) значительное увеличение физико-механических характеристик силицированных углерод-углеродных композиционных материалов;
- г) возможность использования предложенных методик для расчета режимов силицирования карбонизованных углерод-углеродных композиционных материалов с различной плотностью и пористостью.

От ОАО «Углекополит»

Главный инженер

 В.Л. Чеботарев

От ЗГИА

Руководитель работы:
доцент каф. МЦМ, к.т.н.

 В.А. Скачков

Ответственный исполнитель:
ассистент каф. МЦМ

 О.Р. Бережная

«УТВЕРЖДАЮ»
 Председатель управления
 ПАО УкрНИИТМ

Карченко Ф.В.
 «12» 12 2014 г. УкрНДІТМ



А К Т

опытно-промышленной отработки получения препрега на основе феноло-формальдегидной смолы

На установке жидкофазного получения препрега (УЖФПП - 1) по заказу УкрНИИТМ произведен выпуск двух партий препрега:

- опытная партия;
- промышленная партия.

Предварительная подготовка к производству препрега обеспечила:

- разработку методики обеспечения технологических параметров связующего;
- отработку режимов сушки и частичной поликонденсации связующего, нанесенного на ткань.

Опытная партия:

- вязкость связующего составила 65 секунд по ВЗ-246;
- содержание связующего по сухому остатку 29,5 %;
- остаточное содержание летучих составило 4..5 %;
- разброс содержания связующего по площади препрега не более 5,5 %.

Промышленная партия:

- вязкость связующего составила 75 секунд по ВЗ-246;
- содержание связующего по сухому остатку 27,5 %;
- остаточное содержание летучих составило 4..5 %;
- разброс содержания связующего по площади препрега не более 4,5%.

Заключение

1. Качественные характеристики полученного препрега полностью соответствуют технологическим требованиям.
2. Установка УЖФПП-1 обеспечивает высокую технико-экономическую эффективность получения препрега:
 - энергозатраты в 3...4 раза ниже, чем на аналогичных устройствах;
 - выход годного составляет 95...98 %;

Заместитель директора
 по специальной технике

П.Н.Желтов

Руководитель работы
 Доцент ЗГИА, к.т.н.

В.А.Скачев

«12» 12 2014 г.

Затверджую

Проректор по НІПР

Ю.П. Насекан

10 2014р



Акт впровадження
результатів докторської дисертаційної роботи Скачкова В.О.
на тему «Науково-технічні основи формування функціональних властивостей
композиційних матеріалів на основі вуглецю»
у навчальний процес Запорізької державної інженерної академії.

У навчальному процесі Запорізької державної інженерної академії для студентів, які навчаються за напрямом 6.050401 «Металургія», навчальним планом передбачено вивчення дисципліни «Технологія вуглеграфітових та вуглецевих композиційних матеріалів». Для цієї дисципліни видано навчальний посібник с грифом МОНМСУ авторів Скачков В.О. та Бережна О.Р. «Технологія вуглеграфітових та вуглецевих композиційних матеріалів», в який ввійшли наукові розробки, що є частиною дисертаційної роботи Скачкова В.О.: технологічна схема отримання препрегів, кінетичні моделі процесів отвердження, дослідження процесу карбонізації та силіціювання, ущільнення пористої структури з газової фази.

Зазначені розробки впровадженні в лекційні, практичні та лабораторні заняття, які передбачені робочою навчальною програмою цієї дисципліни.

За науковим напрямом, що розвивається Скачковим В.О., виконуються дипломні і магістерські кваліфікаційні роботи.

Декан МФ,
к.т.н., професор

В.П. Грицай

Завідуючий кафедрою МЧМ
д.т.н., професор

С.А. Воденніков

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**Монографії:**

1. Скачков, В.А. Газофазные процессы в технологии высокотемпературных композиционных материалов [монография] / В.А.Скачков, О.Р.Бережная // Запорожье: ЗГИА, 2016. – 145с.

2. Скачков, В.А. Високотемпературні композиційні матеріали на основі вуглецю та кераміки [монография] / В.А.Скачков, О.Р.Бережная Ю.О.Белоконь // Запорожье: ЗГИА, 2016. – 301с.

3. Скачков, В.А. Формирование структуры и функциональных свойств композиционных материалов на основе углерода [монография] / В.А. Скачков // Запорожье: ЗГИА, 2013. – 300с.

Статті в наукових фахових виданнях:

4. Скачков, В.О. Методи газофазного ущільнення карбонізованих вуглепластиків піровуглецем / В.О.Скачков, С.А.Воденніков, В.І.Іванов,Т.М.Нестеренко,О.Р.Бережная // Scientific Journal „ScienceRise“.- 2016.-volume 10/2 (27)/- P. 16-21. (Журнал індексується в світових наукометричних базах даних і системах **IndexCopernicus; РИНЦ; CrossRef; WorldCat; DOAJ; BASE; ResearchBib; DRJI; CiteFactor; OAJI; Ulrich’s Periodicals Directory; Scientific Indexing Services; Sherpa/Romeo; Advanced Science Index; General Impact Factor (GIF)**).

5. Skachkov, V.A. Physicochemical Foundations of Compactification of the Porous Structure of Pyrocarbon from the Gas Phase / V.A. Skachkov, O.R. Berezhnaya // Materials Science. 2015, Volume 50, Issue 4, Page 585 – 592.

(Журнал індексується в світових науко метричних базах даних і системах **Scopus**).

6. Скачков, В.А. Физико-химические основы уплотнения пористой структур пироуглеродом из азовой фазы / В.А. Скачков, О.Р. Бережная // Физико-химическая механика материалов. 2014, № 4. С.94-99. (Журнал індексується в світових науко метричних базах даних і системах **Scopus**).

7. Скачков, В.О. Моделирование газофазового упрочнения вуглецевых композитив за умов термоградиента / В.О.Скачков, В. І .Іванов, Т.М. Нестеренко, Ю.В. Мосейко // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. Прикладная физика. 2013, 4/5 (64). С. 12-14. (Журнал індексується в світових науко метричних базах даних і системах **CrossRef, IndexCopernicus, American Chemical Society, РИНЦ, WorldCat, Ulrich's Periodicals Directory, BASE, ResearchBib, CiteFactor**).

8. Карпенко, А.В. Получение низкоплотных углеродных композиционных материалов / А.В. Карпенко, В.А. Скачков, И.Ф. Червоный // Восточно – Европейский журнал передовых технологий. Прикладная физика и материаловедение, 2013, 1/5 (61), С. 48 – 51. (Журнал індексується в світових науко метричних базах даних і системах **CrossRef, IndexCopernicus, American Chemical Society, РИНЦ, WorldCat, Ulrich's Periodicals Directory, BASE, ResearchBib, CiteFactor**).

9. Скачков, В.О. Про моделювання газофазного ущільнення вуглець-вуглецевих композитів / В.О. Скачков, В.І. Іванов, С.А. Воденніков, Ю.В. Мосейко // Восточно – Европейский журнал передовых технологий. Прикладная физика и материаловедение, 2013, 2/5 (62), С. 16 – 19. (Журнал індексується в світових науко метричних базах даних і системах **CrossRef, IndexCopernicus, American Chemical Society, РИНЦ, WorldCat, Ulrich's Periodicals Directory, BASE, ResearchBib, CiteFactor**).

10. Skachkov, V. Mathematical model for compression of carbon composites from gas phase / V. Skachkov, V. Ivanov, T. Nesterenko, Yu. Mosejko // Modern scientific research and their practical application / Odessa:

National Maritime University, 2012, February. P. 27 – 37. (Журнал індексується в світових науко метричних базах даних і системах **IndexCopernicus**).

11. Скачков, В.А. Массоперенос при изотермическом уплотнении карбонизованных углепластиков / В.А. Скачков, В.И. Иванов, С.А. Воденников, Ю.В. Мосейко // Восточно – Европейский журнал передовых технологий. Прикладная физика и материаловедение, 2012, 1/5 (55), С. 8 – 11. (Журнал індексується в світових науко метричних базах даних і системах **CrossRef, IndexCopernicus, American Chemical Society, РИНЦ, WorldCat, Ulrich's Periodicals Directory, BASE, ResearchBib, CiteFactor**).

12. Скачков, В.О. Математичне формулювання процесу зносу багатокомпонентних композитів у зоні тертя / В.О. Скачков, В.І. Иванов, С.А. Воденніков, С.С. Сергієнко // Восточно-Европейский журнал передовых технологий, 2011. 2/7(50), С. 44 – 47. (Журнал індексується в світових науко метричних базах даних і системах **CrossRef, IndexCopernicus, American Chemical Society, РИНЦ, WorldCat, Ulrich's Periodicals Directory, BASE, ResearchBib, CiteFactor**).

13. Skachkov, V. Model formulation of high – temperature processing for structurally non – inform medium on the basis carbon / V. Skachkov, V. Ivanov, S. Egorov, T. Nesterenko, Yu. Moseyko // The Advanced scienge open access journal // volume, 2011. – P.16 – 19. (Журнал індексується в світових науко метричних базах даних і системах **IndexCopernicus**)

14. Скачков, В.А. Математическая модель износа многофазных композитов в зоне трения / В.А. Скачков, В.И. Иванов, С.С. Сергиенко, Т.Б. Янко // Порошковая металлургия. 2012. – 7/8. – С.58 – 64. (Журнал індексується в світових науко метричних базах даних і системах **Scopus**).

15. Скачков, В.А. Модель изотермического газофазного уплотнения углеродных композитов / В.А. Скачков, В.И. Иванов, Т.Н. Нестеренко, Ю.В. Мосейко // Оралдын Ғылым жаршысы / Научно – теоретический и практический журнал. 2012. – №5 (41). – С.77 – 82.

16. Скачков, В.А. Математические модели процессов температурной обработки и уплотнения в производстве углеродных композиционных материалов / В.А. Скачков, В.Д.Карпенко, В.И. Иванов, Е.В.Скачков // Вопросы атомной науки и техники / Харьков, 1999. – Вып. 4 (76) – С. 3 – 12. (Журнал індексується в світових науко метричних базах даних і системах **Scopus**)

17. Скачков, В.А. Влияние технологических факторов на формирование структурно-механических параметров пиролитического графита / В.А. Скачков // Металургія: Зб. наук. праць ЗДІА - Запоріжжя: ЗДІА, 2013. № 1(29). – С.83-88. (Журнал включено до переліку наукових фахових видань **України**).

18. Скачков, В.А. Моделирование процесса уплотнения углерод – углеродных композитов пироуглеродом в плоском реакторе / В.А. Скачков, В.И. Иванов, В.П. Грицай, С.В. Болюк // В мире научных открытий: Журнал – Красноярск, 2010. - №4 (10), часть 10. – С.147 – 151. (Журнал індексується в світових науко метричних базах даних **РИНЦ**). 19. Скачков, В.А. Формирование триботехнических характеристик пирографита различной структуры / В.А. Скачков // Металургія: Зб. наук. праць ЗДІА - Запоріжжя: ЗДІА, 2012. № 2(27). – С.120-123. (Журнал включено до переліку наукових фахових видань **України**)

20. Скачков, В.А. Анализ методов газофазного уплотнения пористых углерод – углеродных композиционных материалов / В.А. Скачков // Металургія: Зб. наук. праць ЗДІА - Запоріжжя: ЗДІА, 2003. № 7. – С.70-77. (Журнал включено до переліку наукових фахових видань **України**)

21. Скачков, В.А. Деформационная анизотропия и разрушение при сложном нагружении композиционных материалов триботехнического типа / В.А. Скачков // Обработка материалов давлением. Сборник научных трудов - Краматорск: ДГМА, 2013. № 1(34). – С.165-169. (Журнал включено до переліку наукових фахових видань **України**)

22. Скачков, В.А. Триботехнические углерод – алюминиевые композиты адаптационного типа / В.А. Скачков, В.И. Иванов, С.А. Воденников, С.С. Сергиенко // Материаловедение. М.: «Наука и Технологии». – 2013. - №2. – С.40 – 44. (Журнал індексується в світових науко метричних базах даних **РИНЦ**).

23. Скачков, В.А. Разработка математической модели уплотнения композитов на основе углерода в нестационарных условиях зоны пиролиза / В.А. Скачков, В.И. Иванов, С.А. Воденников, Ю.В. Мосейко // Теория и практика металлургии. - 2012. - № 4 (87). - С.66-68. (Журнал включено до переліку наукових фахових видань **України**)

24. Скачков, В.А. Методические основы пропитки пористых углерод – углеродных композиционных материалов жидким кремнием / В.А. Скачков, С.А. Воденников, О.Р. Бережная, В.И. Иванов // Прогрессивные технологии и системы машиностроения // Международный сборник научных трудов. – Донецк, 2011. – С.293 – 296. (Журнал включено до переліку наукових фахових видань **України**)

25. Скачков, В.О. Про формування структурно – механічних змінювань під час газифікації / В.О. Скачков, С.А. Воденніков, В.І. Іванов, Т.М. Нестеренко // Математичне модулювання// Науковий журнал 2011. №2 (25) С. 64 – 66. (Журнал включено до переліку наукових фахових видань **України**) .

26. Скачков, В.А. Моделирование процесса образования поликристаллического кремния в проточном реакторе / В.А. Скачков, Т.В. Критская, О.Р. Бережная, Л.Я. Шварцман, Р. Меркер // Наукові нотатки: Міжвузівський зб. наук. праць ЛНТУ - Луцьк: ЛНТУ, 2013. вип. 40. – С.257-260. (Журнал включено до переліку наукових фахових видань **України**)

27. Скачков, В.О. Моделювання процесу просочення пористих вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів рідким силіцієм / В.О. Скачков, О.Р. Бережна, В.І. Іванов, Т.М. Нестеренко, Н.В. Лічконенко //

Металургія: Зб. наук. праць ЗДІА - Запоріжжя: ЗДІА, 2011. № 24. – С.108-112. (Журнал включено до переліку наукових фахових видань **України**)

28. Скачков, В.О. Деякі аспекти математичного моделювання процесу нагрівання вуглепластикових заготовок під час автоклавного затвердіння / В.О. Скачков, В.І. Іванов, В.І. Доненко, Ю.В. Мосейко // : Вісник національного технічного університету ХПІ / - Харків, ХПІ, 2011. – Вип.54. С. 141 – 144. (Журнал включено до переліку наукових фахових видань **України**)

29. Скачков, В.А. Разработка методики расчета процесса уплотнения пористой структуры углерод – углеродных композиционных материалов в плоском реакторе / В.А. Скачков, В.И. Иванов, А.В. Скачков // Металургія: Зб. наук. праць ЗДІА - Запоріжжя: ЗДІА, 2010. № 21. – С.145-149. (Журнал включено до переліку наукових фахових видань **України**)

30. Скачков, В.А. Моделирование структурно-механических изменений при карбонизации композиционных материалов на основе углерода / В.А. Скачков, В.П. Грицай, В.И. Иванов, А.В. Карпенко // Вопросы химии и химической технологии. Днепропетровск: УДХТУ. 2007, № 6. С. 165-167. (Журнал індексується в світових науко метричних базах даних і системах **Ulrich's Periodicals Directory** and indexed by **Scopus, Chemical Abstracts Service (CAS), Google Scholar, J-Gate, Referativnyi Zhurnal, and Open Academic Journals Index**)

31. Скачков, В.А. Кинетические особенности нанесения электролитических покрытий на углеродные волокна / В.А. Скачков, С.С. Сергеенко, В.И. Иванов // Теория и практика металлургии. - 2009. - № 1-2. - С.35-38. (Журнал включено до переліку наукових фахових видань **України**)

32. Скачков, В.А. Разработка математической модели разложения углеводородов в изотермических реакторах проточного типа / В.А. Скачков, В.И. Иванов, А.В. Карпенко, С.В. Болюк, Ю.В. Мосейко // Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте,

производстве и образовании (Сб. научн. трудов): – Одесса, 2007. – Т.3. – С. 62 – 64. (Журнал включено до переліку наукових фахових видань **України**)

33. Скачков, В.А. Структура и свойства термостойких углерод-кремниевых композитов / В.А. Скачков, В.И. Иванов, О.Р. Бережная, А.В. Карпенко // Вестник двигателестроения. Запорожье: ЗНТУ. 2004, №3. С.133-135. (Журнал включено до переліку наукових фахових видань **України**)

34. Скачков, В.А. Свойства и применение углеродных композиционных материалов / В.А. Скачков, А.В. Карпенко, В.И. Иванов, В.П. Грицай, Н.А. Карпенко, В.Ф. Сапов // Металургія: Зб. наук. праць ЗДІА - Запоріжжя: ЗДІА, 2005. № 12. – С.71-80. (Журнал включено до переліку наукових фахових видань **України**)

35. Скачков, В.О. Моделирование и анализ методов газофазного упрочнения пористых углей – углеродных композитов / В.О. Скачков, В.И. Иванов, В.Д. Карпенко // Математичне моделювання: Науковий журнал - , 2004. №2 (12). – С.47 – 51. (Журнал включено до переліку наукових фахових видань **України**)

36. Скачков, В.О. Про упрочнення вуглецевих композиційних матеріалів піролітичним вуглецем за умов термоградієнту / В.О. Скачков, В.П. Грицай, В.І. Иванов, Т.М. Нестеренко, В.М. Печеннікова // Металургія: Зб. наук. праць ЗДІА - Запоріжжя: ЗДІА, 2004. № 10. – С.99-102. (Журнал включено до переліку наукових фахових видань **України**)

37. Скачков, В.А. Низкотемпературное осаждение пиролитического углерода в пористых композиционных материалах / В.А. Скачков, Р.А. Шаповалов, В.И. Иванов // Металургія: Зб. наук. праць ЗДІА - Запоріжжя: ЗДІА, 2004. № 9. – С.63-66. (Журнал включено до переліку наукових фахових видань **України**)

38 Скачков, В.А. Эксплуатационные свойства углерод – фторопластовых материалов / В.А. Скачков, В.И. Иванов, А.В.Карпенко, В.М. Печенникова, Р.А. Шаповалов, Я.Н. Сидоренко // *Металургія: Зб. наук. праць ЗДІА - Запоріжжя: ЗДІА*, 2001. № 5. – С.82-84. (Журнал включено до переліку наукових фахових видань **України**)

39. Скачков, В.А. Метод прогнозирования коэффициентов трения многокомпонентных композиционных материалов / В.А. Скачков, А.В.Карпенко, В.М. Печенникова, Р.А. Шаповалов, Е.В.Скачков // *Металургія: Зб. наук. праць ЗДІА - Запоріжжя: ЗДІА*, 2001. № 4. – С.78-81. (Журнал включено до переліку наукових фахових видань **України**)

Патент України:

40. Пат. 116333 Україна, МПК (2006.01), С04В 35/52, С04В 35/532, С04В 35/577, С04В 35/83. Спосіб виготовлення силіційованого композиційного матеріалу / В.О. Скачков, О.Р. Бережна; заявник і патентовласник Запорізька державна інженерна академія. - № u201613334; заявл. 26.12.2016; опубл. 10.05.2017. – 6с.

Матеріали конференцій:

41. Скачков, В.О. Оцінка стійкості вуглецевих композиційних матеріалів у високоенергетичних газових потоках / В.О. Скачков, О.Р. Бережная // *Збірник наукових статей VI міжнародної наукової конференції “Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 6”*, м.Київ (1–2 грудня 2016 р.). – Київ: НТУУ “КПІ”, 2016. – С. 116-121. (заочна участь)

42. Скачков, В.А. О прогнозировании механических характеристик силицированных композиционных материалов на основе углеродных волокон с защитным покрытием / В.А. Скачков, О.Р. Бережная, В.И. Иванов // *Збірник наукових статей V міжнародної наукової конференції*

“Матеріали для роботи в екстремальних умовах - 5”, м.Київ (3–5 грудня 2015 р.). – Київ: НТУУ “КПІ”, 2015. – С. 58-62. (секційна доповідь)

43. Скачков, В.О. Моделювання процесу ущільнення пористої структури вуглецевих композиційних матеріалів з урахуванням розподілу пор за величиною діаметра / Скачков В.О., Іванов В.І., Нестеренко Т.М., Мосейко Ю.В. О.Р. Бережна // Збірник наукових статей п'ятої міжнар. науково-практ. конф. “Комп'ютерне моделювання в хімії і технологіях та системах сталого розвитку – КМХТ 2016”, м.Київ (18–20 травня 2016 р.). – Київ: НТУУ “КПІ”, 2016. – С.105–109. (заочна участь)

44. Скачков, В.А. Деформационная анизотропия при сложном нагружении композиционных материалов триботехнического типа / В.А. Скачков // Матеріали II міжнародної науково – практичної конференції «Машини і пластична деформація металів. Запоріжжя: ЗНТУ. 2012. С. 15 – 16. (секційна доповідь)

45. Skachkov, V. The influence of porous structure of carbon materials on liquid-phase impregnation by liquids silicon / V. Skachkov, V. Ivanov, T. Nesterenko, S. Egorov, O. Berezhnaya, Yu. Mosejko // The Advanced science open access journal // Volume 2011. P. 66 – 69. (заочна участь)

46. Скачков, В.А. О процессе уплотнения углерод – углеродных композитов в плоском реакторе / В.А. Скачков, В.И. Иванов, Т.Н. Нестеренко, Ю.В. Мосейко // Матеріали II міжнародної науково – практичної конференції «Комплексне забезпечення якості технологічних процесів та систем». – Чернігів, 2012. С. 67 – 68. (заочна участь)

47. Скачков, В.А. Некоторые аспекты износа композиционных материалов адаптационного типа / В.А. Скачков, В.И. Иванов, Ю.В. Мосейко, С.С. Сергеенко // Материалы VIII международной конференции «Стратегия качества в промышленности и образовании». – Варна, 2012. – Том1. – С.137 – 138. (заочна участь)

48. Скачков, В.О. Прогнозування коефіцієнтів лінійного теплового розширення багатокomпонентних металовуглецевих композитів / В.О.

Скачков, В.И. Иванов, О.С. Воденникова, Ю.В. Мосейко // Materiály VIII mezinárodní vědecko-praktická konference «Vedecky prkrok na prelomu tisyachalety - 2012». – Praha, Publishing House «Education and Science» s.r.o., 2012. P 145 – 147. (заочна участь)

49. Скачков, В.А. К расчету уплотнения углеродных композитов пироуглеродом из пропана в плоском реакторе / В.А. Скачков, В.И. Иванов, Ю.В. Мосейко, А.В. Карпенко // Материалы XXV международной конференции «Математические методы в технике и технологиях» (Труды конференции). - Саратов, 2012. – С.140 - 141. (заочна участь)

50. Скачков, В.А. Моделирование формирования плотности углеродных композитов из газовой фазы в условиях термоградиента / В.А.Скачков, В.И. Иванов, В.Д. Карпенко, О.С. Воденникова // Материалы XXIV международной конференции «Математические методы в технике и технологиях» (Труды конференции). - Саратов, 2011. – С.71 - 72. (заочна участь)

51. Скачков, В.О. Математичне моделювання змінювання щільності вуглецевих композитів за умов термоградієнту / В.О. Скачков, В.І. Иванов, І.С. Масюк // Матеріали IV міжнародowej naukowe-praktycznej konferencji «Nankowa mysl informacyjnego wieku – 2010» - Przemyśl: Nauka i studia, 2010. V.10 – С.16-18. (заочна участь)

52. Скачков, В.А. Улучшение свойств углерод-кремниевых композитов / В.А.Скачков, О.Р. Бережная, В.И. Иванов, А.В. Карпенко, Ю.В. Моисейко // Materiály V mezinárodní vědecko-praktická konference «Moderní vymoženosti vědy - 2010». – Praha, Publishing House «Education and Science» s.r.o., 2010. – С.10-11. (заочна участь)

53. Скачков, В.А. Получение антифрикционных материалов методом термохимического прессования / В.А. Скачков, Т.Б. Янко // «Передовые космические технологии на благо человечества» (Труды конференции). – Днепропетровск. КБЮ, 2009. – С.68. (секційна доповідь)

54. Скачков, В.О. Математична модель формування щільності пористих вуглецевих композитів під час газифікації / В.О. Скачков, В.І. Иванов, В.В. Стойчев // Композиционные материалы в промышленности Материалы XXVIII международной конференции: - Ялта, 2008. – С.170 - 172. (секційна доповідь)

55. Скачков, В.А. Структура, свойства и применение углеродных материалов и композитов на основе углеродных и карбидкремниевых матриц / В.А. Скачков, В.Е. Бевз, Т.В. Критская, О.Р. Бережная // Сборник тезисов II Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО - 2007», Новосибирск. – 2007. – С.108. (секційна доповідь)

56. Скачков, В.А. Многокомпонентные композиты триботехнического назначения: технология, структура, свойства / В.А. Скачков, О.Р. Бережная, В.И. Иванов // Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов Материалы 6 – й Международный конгресс «ОТТОМ - 8». – Харьков: ННЦ «ХФТИ», 2007. – С. 120 – 123. (заочна участь)

57. Скачков, В.А. Микроструктурный подход к прогнозированию триботехнических характеристик многокомпонентных композитов / В.А. Скачков, В.И. Иванов // «Актуальные проблемы трибологии» Сборник трудов международной научно – технической конференции – М.: Машиностроение, 2007. Т.3. – С. 559 – 562. (секційна доповідь)

58. Скачков, В.А. К расчету физико-механических характеристик карбонизованных углеродных композитов / В.А. Скачков, В.И. Иванов, А.В. Карпенко, О.Р. Бережная // Материалы XXVII международной конференции «Композиционные материалы в промышленности» (Труды конференции). - Ялта, 2007. – С.107 - 109. (секційна доповідь)

59. Скачков, В.А. Влияние защитного покрытия на характеристики силицированных углеродных композитов / В.А. Скачков, О.Р. Бережная, В.И. Иванов, А.В. Карпенко // Материалы 6-ой Международной научно-

практической конференции «Вакуумные нанотехнологии и оборудование».
- Харьков: ННЦ ХФТИ, 2006. Т.2. – С. 308-310. (заочна участь)

60. Скачков, В.А. Формирование защитных покрытий на углерод – кремниевых композитах / В.А. Скачков, О.Р. Бережная, В.И. Иванов // «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследование, применение, экологические чистые технологии производства и утилизации изделий» (Труды конференции). - Жуковка, 2006. – С.231. (секційна доповідь)

61. Скачков, В.А. Структура, свойства и технология многокомпонентных композитов триботехнического назначения / В.А. Скачков // Материалы XXVI международной конференции «Композиционные материалы в промышленности» (Труды конференции). - Ялта, 2006. – С. 236. (заочна участь)

62. Скачков, В.А. Пиролитический графит, его структура, свойства и параметры получения / В.А. Скачков, В.Д. Карпенко, В.И. Иванов // «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий» (Труды конференции). – Кацевелли, 2004. – С.343. (секційна доповідь)

63. Скачков, В.А. Методы уплотнения пористых углерод – углеродных композитов из газовой фазы / В.А. Скачков, В.Д. Карпенко, В.И. Иванов, В.М. Печеникова // Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов / 4 – й Международный конгресс «ОТТОМ - 4» (Труды конференции). – Харьков: ННЦ «ХФТИ», 2003. – С. 55 – 57. (секційна доповідь)

64. Скачков, В.А. Углеродные композиционные материалы триботехнического назначения: технология, структура, свойства / В.А. Скачков, В.Д. Карпенко // Материалы XXIII международной конференции

«Композиционные материалы в промышленности» (Труды конференции). - Ялта, 2003. – С.104. (секційна доповідь)

65. Skachkov, V. Problems of theory and practice of creation of carbon – carbon composite materials / V. Skachkov, V. Karpenko // Second international conference «Materials and coatings for extreme performances», Katsiveli, 2002. – P.84 – 85. (секційна доповідь).