

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

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

Кафедра металургії  
(повна назва кафедри)

**Кваліфікаційна робота (проект)**

(рівень вищої освіти)

на тему Технологічні особливості  
отримання мідно-графітових  
композитів електротехнічного  
призначення

Виконав: студент 7 курсу, групи MET-17-28x  
спеціальності металургія - 136  
(код і назва спеціальності)

спеціалізації \_\_\_\_\_  
(код і назва спеціалізації)

освітньої програми металургія  
(назва освітньої програми)

О.Р. Штанько  
(ініціали та прізвище)

Керівник доцент, к.т.н Бережна О.Р.  
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Рецензент професор д.х.н. Пруцьков О.В.  
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Запоріжжя  
2019

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

Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні \_\_\_\_\_  
 Кафедра металургії  
 Рівень вищої освіти \_\_\_\_\_  
 Спеціальність 736 - металургія  
(код та назва)  
 Спеціалізація \_\_\_\_\_  
(код та назва)  
 Освітня програма металургія

**ЗАТВЕРДЖУЮ**  
 Завідувач кафедри [Підпис]  
 «\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ року

**ЗАВДАННЯ  
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ (ПРОЄКТ) СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)**

Щтанько Ольга Романівна  
(прізвище, ім'я, по батькові)

- Тема роботи (проєкту) Технологічні особливості отримання мідно-графітових композитів електротехнічного призначення  
керівник роботи Бережна О.Р. к.т.н., доцент  
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)  
затверджені наказом ЗНУ від «\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ року № \_\_\_\_\_
- Строк подання студентом роботи 15.05.2022
- Вихідні дані до роботи Нафтовий кокс, полімерні сімоли, пекки, гідравлічні преси
- Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Розділ: Аналіз сировинних матеріалів, Р2-отримання вуглецевих КМ, Р3-дослідження властив. КМ
- Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень) Титульний лист, зміна кислотності, зміна пористості, характеристика пеків, механічні властивості, номограма, фракційний склад, вміст міді, вміст АС, висновки

## 6 Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1	Бережна О.Р., доцент		
2	Бережна О.Р., доцент		
3	Бережна О.Р., доцент		

7 Дата видачі завдання \_\_\_\_\_

## КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Розділ № 1	20.04.2022	
2	Розділ № 2	28.04.2022	
3	Розділ № 3	08.05.2022	
4	Оформлення пояснюваль- ної записки	15.05.2022	

Студент ШЧУСНЬКО О.Р.  
(підпис) (ініціали та прізвище)Керівник роботи (проекту) Бережна О.Р.  
(підпис) (ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер \_\_\_\_\_ та \_\_\_\_\_  
(підпис) (ініціали) (ініціали та прізвище)

## РЕФЕРАТ

Розрахунково – пояснювальна записка: 64 сторінок, 15 рисунків, 10 таблиць і 24 літературних джерела.

ПЕКИ, НАФТОВИЙ КОКС, ПОЛІМЕРНІ СМОЛИ, РІДКІ ЗВ'ЯЗУЮЧІ, ГІДРАВЛІЧНІ ПРЕСИ, ТЕХНОЛОГІЯ ПРЕСУВАННЯ.

Тема бакалаврської роботи: «Технологічні особливості отримання мідно-графітових композитів електротехнічного призначення».

Мета роботи – дослідження технологічних особливостей отримання мідно-графітових композитів електротехнічного призначення на основі пеків та полімерних смол.

У роботі всебічно розглянуті властивості, технологічні особливості та застосування матричних матеріалів та основних видів армуючих елементів.

Наведено результати підготовки сировинних матеріалів на основі пеків, коксів, фенолоформальдегідних смол до виготовлення композиційних багатокомпонентних матеріалів методом пресування. Дано види пресового обладнання та технології їх застосування.

Викладено експериментальні методи отримання композиційних матеріалів електротехнічного застосування на основі пеків та полімерних смол з використанням порошків вуглецю та міді. Експериментальним шляхом визначено основні характеристики одержаних композиційних матеріалів.

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
1 АНАЛІЗ СИРОВИННИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ТЕХНОЛОГІЙ.....	8
1.1 Структура та види вуглецевих композитів електротехнічного призначення.....	8
1.2 Склад та властивості коксу-наповнювача.....	9
1.3 Основні властивості пеку.....	16
1.3.1 Фізико-хімічні властивості пеків.....	16
1.3.2 Технологічні властивості пеків.....	22
1.3.3 Фізико-механічні властивості та елементарний склад пеків.....	25
1.3.4 Структура пеку.....	28
1.4 Сполучні матеріали на основі термореактивних смол.....	29
1.4.1 Матричні матеріали полімерних композиті.....	29
1.4.2 Властивості затверджених сполучних.....	31
1.5 Хімічний склад пеків.....	31
2 ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ЕЛЕКТРОТЕХНІЧНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	34
2.1 Підготовка сполучного на основі пеку.....	34
2.2 Забезпечення в'язкості пеку.....	37
2.3 Підготовка полімерного сполучного.....	42
2.4 Підготовка складу та властивостей коксу.....	44
2.5 Пресування заготовок на гідравлічних пресах.....	46
3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ВІДПРАЦЮВАННЯ МЕДНОГРАФІТОВИХ КОМПОЗИТІВ ЕЛЕКТРОТЕХНІЧНОГО ТИПУ.....	53
3.1 Двокомпонентні міднографітові композити.....	53
3.2 Трикомпонентні полімерні міднографітові композити.....	56
ВИСНОВКИ.....	59
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	60

## ВСТУП

Основою інноваційного розвитку та вдосконалення способів отримання нових вуглецевих композиційних матеріалів є фундаментальні та прикладні дослідження, спрямовані на зниження вагових характеристик матеріалів та виробів при підвищенні міцності, теплотехнічних та електротехнічних характеристик.

Сучасні матеріалознавчі методи та рішення в галузі створення нових матеріалів на основі вуглецю у вигляді волок, тканин, препрегів, конструкційних графітів та вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів знаходять застосування в авіації, космонавтиці, машинобудуванні, енергетиці, транспорті. Ці матеріали надійно працюють в умовах зношування при впливі високотемпературних газових та рідких середовищ, при значних швидкостях високоенергетичних потоків газів та рідин. Високі енергетичні та механічні навантаження вимагають забезпечення необхідної конструкційної міцності, однорідності макро- та мікроструктури.

Враховуючи нестабільність властивостей сировинної бази вуглецевих матеріалів протягом досить тривалого часу спостерігається відставання нафто- та вуглепереробних галузей у частині глибокої переробки сировини з отриманням високоякісної сировини у вигляді голчастих та ізотропних коксів, синтетичних та природних волокон, нафтових та кам'яновугільних пеків. волокноутворюючих пеків. Найбільш актуальними є розробки багатокомпонентних композиційних матеріалів електротехнічного спрямування.

Композиційні електротехнічні матеріали на основі вуглецю широко застосовуються як щітки для електричних двигунів і машин, що переривають та ковзають електричних контактів, вставок струмоприймачів для електричного транспорту, освітлювального вугілля для промислових та

побутових установок, зварювальних електродів та інших вузлів та елементів електротехніки та електроніки.

Сучасні високі вимоги до прогресивних електротехнічних вузлів, виробів та установок передбачають удосконалення структури та функціональних властивостей композиційних матеріалів на основі вуглецю електротехнічного призначення.

# 1 АНАЛІЗ СИРОВИННИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ТЕХНОЛОГІЙ

## 1.1 Структура та види вуглецевих композитів електротехнічного призначення

Композиційні вуглецеві матеріали електротехнічного призначення представляються різними видами, в тому числі графітні матеріали, піроущільнені композити на основі вуглецевих волокон, вуглець-вуглецеві карбонізовані та графітовані композити, полімерні композити на основі коксів, графітів, вуглецевих волокон на основі кисневої та безкисневої кераміки.

За всіма цими напрямками є науково-технічні публікації та патенти.

У патенті [2] пропонується спосіб виготовлення багатокомпонентного композиційного вуглецевого матеріалу на основі зв'язки високотемпературного пеку, відходів обпалених і графітованих вуглецевих матеріалів, підданих спільному помелу, випалу і подальшої графітації.

Заміна сполучного термопластичного типу на термореактивні фенолоформальдегідні смоли дозволяють підвищити механічну міцність та твердість до 20...30% контактних вставок струмознімачів електричного транспорту [3].

Подальше вдосконалення структурного складу струмопровідних контактних виробів пов'язане із запровадженням мікрочастинок піролітичного та натурального графіту [4].

Підвищені вимоги до величини електропровідності та зношування струмоприймачів тролейбусів зумовили введення в структуру композиту свинцю, олова та міді [5].

Високі механічні, фізичні та електротехнічні характеристики отримані для мідно-графітових композиційних матеріалів, що мають мідну матрицю пори та графітові частинки, що виконують роль сухого мастила [6].



У роботі [7] як сполучні компоненти використовували кам'яновугільний пек і фенолоформальдегідну смолу в межах 39...42 масових відсотків. Отриману пресмасу пресували при питомому тиску 100 МПа, потім обпалювали при температурі 1200 °С і графітували при 2800 °С

Удосконалення контактних вставок струмознімачів тролейбусів реалізовано шляхом двошарової конструкції. Нижній шар вставки виконаний на основі порошків графіту, металів та фенолоформальдегідної смоли. Верхній шар вставки виготовлений на основі порошків електродного графіту, новолачної фенолоформальдегідної смоли та уротропіну [8].

## **1.2 Склад та властивості коксу-наповнювача**

При виробництві пресмаси до коксу висуваються такі вимоги:

1. У коксі має бути мінімальний вміст (менше 1%) золи та сірки. Вимоги щодо вмісту золи обумовлені тим, що, при електролітичному отриманні алюмінію витрата анодів дуже велика (>0,5 т на 1 т алюмінію), а так як переважна частина металів, що містяться в значній кількості в золі, переходить в алюміній, то його сортність при збільшенні вмісту золи в анодах погіршується. Особливо шкідливими і небажаними домішками в золі є такі метали, як ванадій і титан, концентрація яких особливо велика в нафтовому коксі з великим вмістом сірки.

Сірка також є небажаним елементом у сировині для виробництва анодів та анодної маси, так як вона реагує з анодними штирями, кожухом, газозбірним дзвоном та іншими деталями анодної конструкції, внаслідок чого скорочується термін їх служби, і збільшуються втрати напруги в аноді. При великому вмісті сірки погіршуються також умови праці при прокалюванні коксу та в цехах електролізу.

2. Кокс повинен мати однорідну структуру та постійні властивості. Це важливо при виробництві анодної маси для нормального режиму роботи

обладнання, оскільки склад шихти змінюється при коливанні властивостей вихідних матеріалів. При частотній зміні властивостей матеріалів якість анодів та анодної маси погіршується. Кокс повинен бути також щільним і досить міцним, щоб не стиратися під час транспортування та прокалювання. Шматки його повинні бути певною, крупності (дрібниця менше 10 мм небажана). Небажана губчаста або голчаста структура коксу.

3. Реакційна здатність вихідного коксу (заповнювача) і коксу, що утворюється з сполучного при випалюванні анодів, повинна бути однаковою і по можливості найменшою. Зазвичай реакційна здатність коксу, що утворюється при випаленні анодів, що самоспікаються, менше, ніж у коксу сухої шихти. Тому відбувається переважне окиснення коксу сполучного, а великі зерна сухої шихти обсипаються і переходять у піну. Для запобігання цьому явищу або зменшення його бажано застосовувати такі види сполучного, при коксуванні яких виходить кокс з низькою реакційною здатністю.

4. Кокс, що утворюється при коксуванні сполучного, повинен давати мінімальну усадку, у той же час кокс-заповнювач повинен дещо розширюватися при нагріванні та випаленні. Дуже велике термічне розширення коксу-заповнювача небажане, тому що при цьому збільшується мікропористість анода. При поєднанні мінімальних значень усадки коксу сполучного та коксу-заповнювача досягаються найменша мікропористість та усадка анода. Це зменшує окислюваність анода і перешкоджає утворенню тріщин.

5. Матеріали, що використовуються як сировина для виробництва анодної маси, повинні мати максимально можливі теплопровідність і електропровідність. Це має особливо велике значення для електродів великої потужності з верхнім струмопідведенням, аноди яких працюють у дуже напруженому тепловому режимі.

6. Сполучна і кокс повинні добре змочуватися, так як у цьому випадку покращується просочення зерен коксу сполучним, зменшується пористість анода і покращуються його якості.

В даний час в електродній та алюмінієвій промисловості застосовують в основному два види коксу: пековий та нафтовий.

Нафтовий кокс отримують переважно при коксуванні крекінгових та піролізних залишків переробки нафти у металевих кубах.

Пековий електродний кокс, що отримується при коксуванні кам'яновугільного пеку в камерних печах, призначається для електродної, алюмінієвої, електровугільної, феросплавної та абразивної промисловості. За змістом золи та сірки він поділяється на дві марки: КПЕ-1 та КПЕ-2.

Непрожарений пековий кокс, отриманий у камерних печах, містить близько 97 - 98% вуглецю, 0,20 - 0,50% водню, 1,0 - 1,2% азоту; 0,6 - 0,8% кисню; істинна щільність його залежить від температури коксування і дорівнює величині близько 2,0 г/см<sup>3</sup>.

Гранульований пековий кокс, що отримується в установках контактного коксування, як і нафтовий, має малу справжню щільність і великий вміст летючих.

У вітчизняній алюмінієвій промисловості застосовується різний пековий кокс. Однак це не має великого практичного значення, поки існує прокалювання коксу в цехах анодної маси, так як при прокалюванні при температурі близько 1200 °С його властивості практично вирівнюються. Численні промислові випробування різних печових коксів, прожарених при температурі не нижче 1200 °С, показали приблизно однакові результати.

Прожарений при високих температурах, нафтовий кокс має підвищені пористість та реакційну здатність, а також знижені механічну міцність та питомий електроопір. Ці властивості частково виявляються і при випробуванні анодів, приготованих із маси з нафтовим обезсереним коксом.

Анод з такої маси згоряє рівномірно, частки коксу практично не обсипаються і піна в електроліті не накопичується.

Зважаючи на велику пористість і більш розвинену поверхню прожареного при 1500°C нафтового коксу він за цих рівних умов вимагає на 5 - 8% більше сполучного, ніж пековий кокс. Для зменшення вмісту сполучного доцільно застосовувати укрупнений гранулометричний склад сухої шихти.

Істотні труднощі, що виникають при прокалюванні нафтового коксу і які перебувають у неприпустимому розігріві печі і газоходів внаслідок горіння летких З'єднань і великого чаду коксу, змушують змішувати пековий та нефтяний кокси. Якість анодної маси, яка приготовлена з такою сумішшю, значно знижується, а питома витрата її при електролізі суттєво збільшується. Данні по результатам досліджень та підбору процентного співвідношення компонентів приведено в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 - Результати фізико-хімічних досліджень зразків відпресованих заготовок

Властивості	Властивості залежно від вмісту нафтового коксу, %				
	0	15	50	75	100
Механічна міцність, МН/м <sup>2</sup>	-	17,6	20,2	17,4	13,7
Об'ємна щільність, г/см <sup>3</sup>	1,61	1,56	1,58	1,56	1,49
Справжня щільність, г/см <sup>3</sup>	2,04	2,06	2,05	2,05	2,06
Пористість, %	21,0	24,3	23,0	23,8	27,7
Окислюваність струму CO <sub>2</sub> , г/(см <sup>2</sup> •ч)	0,15	0,22	0,18	0,18	0,13
Осипаність у струмі CO <sub>2</sub> , г/(см <sup>2</sup> •год)	0,11	0,20	0,15	0,11	0,9

Підвищення обсіпаності та окислюваності зразків композиту при застосуванні сумішей нафтового та пекового коксів спричинено збільшенням різниці реакційної здатності різних компонентів вугільного анода. Більш реакційні складові (кокс з сполучного і нафтовий кокс) згоряють швидше, що призводить до збільшення поверхні окислення і до підвищеного обсіпання вогнетривких частинок пекового коксу. Тому для зниження витрати анодної маси та покращення її якості необхідно роздільне застосування нафтового та пекового коксів. Для цього слід удосконалити конструкцію обертових печей для прокалювання чистого нафтового коксу.

Склад та властивості коксу істотно змінюються при термічній обробці. Одним з видів такої обробки є прокалювання коксу в камерних або печах, що обертаються. Ця операція абсолютно необхідна у разі застосування нафтового коксу, тому що в ньому міститься неприпустимо велика кількість летких речовин (вуглеводневих сполук). При загартуванні нафтового коксу вміст водню в ньому значно зменшується, підвищується щільність і різко зростає електропровід

Пековий кокс на відміну від нафтового виходить за відносно високої температури і містить порівняно мало водню. Його властивості задовольняють вимогам, які необхідно пред'являти коксу для отримання анодної маси високої якості. При загартуванні властивості пекового коксу змінюються незначно порівняно з нафтовим коксом (рис.1.1).

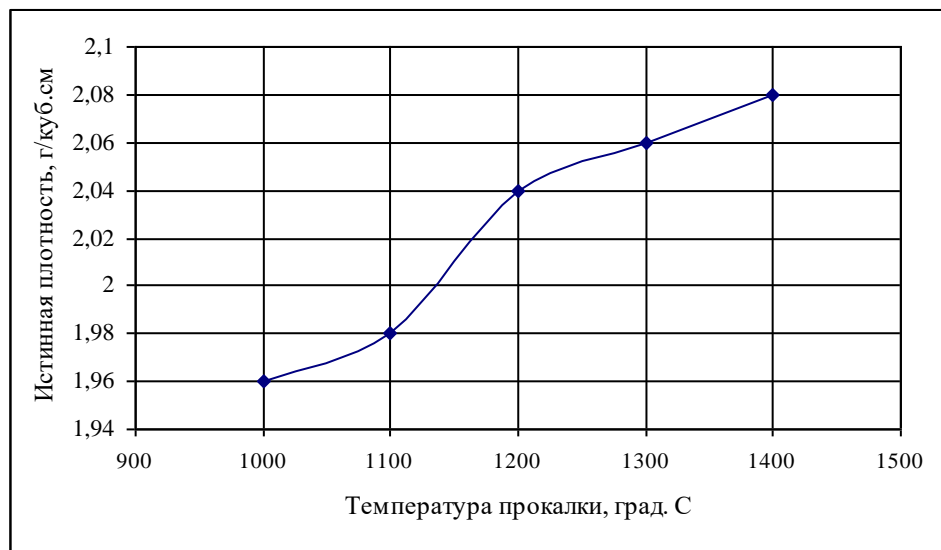


Рисунок 1.1 - Зміна істинної щільності пекового коксу від температури прокалювання

Питомий електроопір коксу залежить від методики випробування, тому надалі характеризуватимуться властивості прожареного і непрожареного коксу величиною його істинної щільності.

При збільшенні температури прожарювання коксу збільшується його чад і витрата палива, зменшується стійкість футерування і тривалість кампанії печі.

Кокс, що утворюється при випалюванні анода з сполучної речовини, значно активніше зерен сухої шихти, тому він коксується при більш низькій температурі, і при випалюванні анода зерна коксу-заповнювача розширюються і розривають частинки коксу, що утворився з сполучного. Завдяки цьому кокс сполучного містить велику кількість мікротріщин і легко окислюється. Мікропористість коксу сполучного та активність зростають зі збільшенням ступеня прокалювання в результаті зростання істинної щільності збільшуючи лінійне розширення коксу-заповнювача.

При приготуванні пресмаси гранулометричний склад сухої шихти підтримувався постійним, а вміст сполучного підбиралося таким чином, щоб пластичність маси була постійною. Зміст пеку в масі збільшувалася

приблизно на 1% при переході від непрожареного коксу до прожареного при 1200-1400 ° С. Питома витрата анода при електролізі і руйнованість зразків в атмосфері углекислого газу збільшуються зі зростанням температури прокалювання пекового коксу (Рис. 1.2). Зовнішній огляд зразків анода після випробування показує, що їхня поверхня відносно рівна при застосуванні коксу з істинною щільністю менше 2,02 г/см<sup>3</sup>.

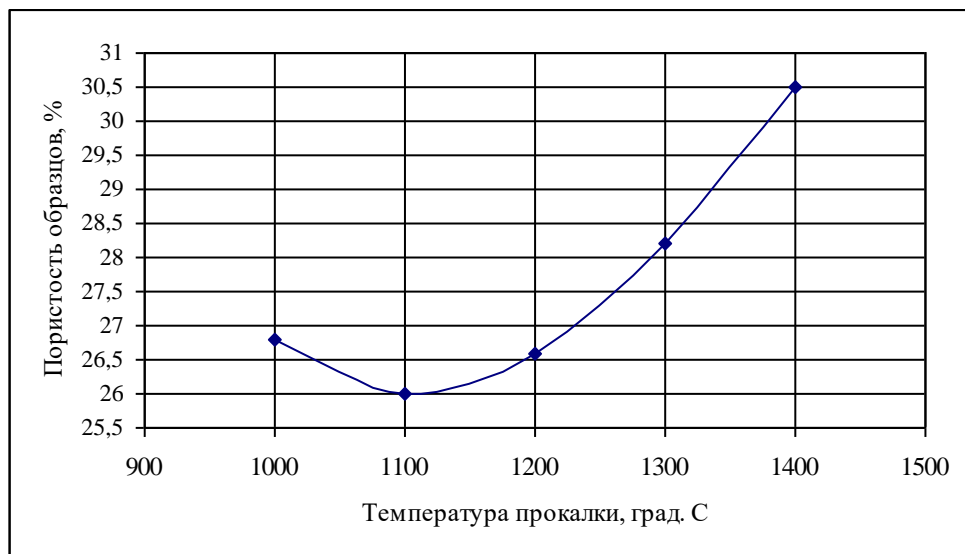


Рисунок 1.2 - Зміна пористості залежно від температури прокалювання

При щільності коксу більше 2,02 г/см<sup>3</sup> на поверхні зразків після їх випробування спостерігається значна кількість зерен, що виступають. Внаслідок цього істинна поверхня випробуваного зразка збільшується, що призводить до підвищення окислюваності та зменшення ЕДС. поляризації при збільшенні температури прокалювання коксу, незважаючи на зниження активності коксу з підвищенням ступеня його термічної обробки.

З урахуванням зарубіжного досвіду, наведених результатів досліджень та зроблених на їх основі економічних розрахунків можна рекомендувати такий режим термічної обробки пекового коксу, при якому забезпечується справжня щільність коксу в межах 1,98 – 2,02 г/см<sup>3</sup>. При цьому бажано, щоб такою щільністю володів кожен шматок коксу, а не весь об'єм, що складається з багатьох шматків з різною щільністю. Іншими словами, кокс

має бути однорідним. Однорідність коксу збільшується при більш тривалому витримуванні при коксуванні і при прожарюванні. Тому інтенсифіковані режими отримання пекового коксу та прокалювання небажані.

При приготуванні пресмаси гранулометричний склад сухої шихти підтримувався постійним, а вміст сполучного підбиралося таким чином, щоб пластичність маси була постійною. Вміст пеку в масі збільшувалася приблизно на 1% при переході від непрожареного коксу до прожареного при 1200-1400°C. Питома витрата анода при електролізі і руйнованість зразків в атмосфері углекислого газу збільшуються зі зростанням температури прокалювання пекового коксу (Рис. 1.2). Зовнішній огляд зразків анода після випробування показує, що їхня поверхня відносно рівна при застосуванні коксу з істинною щільністю менше 2,02 г/см<sup>3</sup>.

### **1.3 Основні властивості пеку**

#### **1.3.1 Фізико-хімічні властивості пеків**

Пік кам'яновугільний є продуктом коксового виробництва. При коксуванні спеціальних сортів вугілля (коксів) в коксових батареях отримують: кокс, смолу коксування, і газу коксування. Кокс з коксівного вугілля містить багато мінеральних домішок і не годиться для електродного виробництва. У смолі коксування вміст домішок невеликий, і вона є сировиною для кам'яновугільного пеку.

Смолу нагрівають до 300...350°C, обробляють повітрям, і з неї видаляють легкокиплячі фракції. Маса, що залишилася, називається пеком.

Пек – це однорідна на вигляд, термопластична речовина чорного кольору з блискучим раковистим зломом. Елементний склад (%): 92...93 C; 4,3 ... 4,7 H<sub>2</sub>; 0,3 ... 0,85 S; 1,7 ... 1,8 N<sub>2</sub>; 0,8 ... 1,0 O<sub>2</sub>. Щільність 1,2...1,3 г/см<sup>3</sup>, зольність 0,2...0,3%.



Розрізняють пек кам'яновугільний середньотемпературний (температура розм'якшення 65...90°C; вихід летких речовин, що утворюються при термічному розкладі, 53...63%) і високотемпературний (температура розм'якшення 135...150°C; вихід летких речовин, що утворюються при термічному розкладанні) 43...5 %.

Основні фізико-хімічні показники для обох сортів пеку: густина, в'язкість, поверхневий натяг, теплоємність, теплопровідність. Вони визначаються характеристикою сировини та умовами отримання пеків [12].

Так, на фізико-хімічні показники середньотемпературного пеку впливають якість смоли та умови її фракціонування. Якісні показники високотемпературного пеку визначаються методом та технологією його отримання, насамперед, ступенем термічного впливу.

Відмінності в умовах отримання та характеристиці сировини особливо виявляються на такому показнику, як вихід нерозчинних речовин. У практиці має місце таке явище, коли пеки з однаковими температурами розм'якшення мають різні значення за величиною нерозчинного залишку. Як розчинник у цьому випадку зазвичай застосовують толуол.

Для середньотемпературних пеків це пояснюється лише тим, що з фракціонування смоли шляхом термічного впливу змінюються первинні властивості нестійких її речовин. В результаті процесів конденсації, полімеризації та розкладання з подальшим ущільненням частини продуктів розкладання утворюються нові речовини, нерозчинні в толуолі, піридині та інших розчинниках. Внаслідок своєї нелетючості ці речовини залишаються у печі і, переважно, характеризують якість його. На кількість нерозчинних речовин, крім нагрівання, впливають такі умови фракціонування смоли, як тиск, температура, тривалість термічного впливу та витрати водяної пари. Таким чином, залежно від умов проведення процесу фракціонування смоли, склад пеку змінюється, головним чином, за рахунок різного вмісту нерозчинних речовин. Останні мають вирішальне значення для оцінки якості

пеку, що йде на переробку у високотемпературний пек і надалі - електродний кокс [13].

Вивченням пеку в залежності від умов отримання займалося багато дослідників. Пеки, отримані під час фракціонування смоли під вакуумом, містять менше нерозчинних речовин, ніж пеки, отримані під нормальним тиском. Спостерігається пряма залежність вмісту нерозчинних речовин у печі від величини вакууму, що застосовується.

При фракціонуванні смоли за участю водяної пари ступінь підвищення вмісту в печі нерозчинних речовин менший, ніж при фракціонуванні без пари, і більший, ніж при фракціонуванні під вакуумом.

Швидкість фракціонування смоли дуже суттєво впливає на вміст нерозчинних речовин. Чим швидше проводиться нагрівання смоли, тим менша швидкість процесів утворення продуктів ущільнення. Вважають, що зміни якості пеку при підвищенні швидкості аналогічні змін при фракціонування смоли під зниженим тиском.

Апаратне оформлення застосовуваних у промисловій практиці способів фракціонування смоли спрямоване на максимальне запобігання розвитку процесів полімеризації, конденсації та розкладання нестійких сполук смоли, що досягається переходом до фракціонування смоли в безперервно діючих трубчастих агрегатах, оснащенням кубових агрегатів періодичної дії потужними вакуум.

Це певною мірою обмежує можливості отримання оптимальної сировини для виробництва електродного коксу, коли потрібний пек з максимальним вмістом продуктів ущільнення. Не менш суттєвим фактором, що впливає на якість середньотемпературного пеку, є також вихідна характеристика смоли, яка залежить від природи вугілля та умов коксування. Характеристика пеків з близькою температурою розм'якшення, отриманих у однакових умовах, але з різних смол, наведено у таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 – Характеристика пеків залежно від властивостей смоли

Пек			Смола		
Температура розм'якшення °С	Речовини, нерозчинні в толуолі, %	Вихід летких речовин, %	Питома вага при 20 °С	Речовини, нерозчинний в толуолі, %	В'язкість при 90°С
74	19,6	67,9	1,1763	3,9	2,34
74	22,0	65,4	1,1848	5,5	2,40
75	24,5	64,3	1,1980	6,3	2,46

З таблиці видно, що підвищення вмісту у печі речовин, нерозчинних у толуолі, повністю відповідає підвищенню вмісту їх у смолі. Характеристика смоли та умови її отримання позначаються і на інтенсивності перебігу термічних та хімічних процесів, що впливають на фізико-хімічні показники пеку. Вплив сировини проявляється також і при переробці середньотемпературного пеку у високотемпературний [13].

Щільність пеків - вище одиниці і коливається в межах 1,25 ... 1,29 для пеків з температурою розм'якшення 65 ... 80 ° С (середньотемпературних) і 1,30 ... 1,34 для пеків з температурою розм'якшення 135 ... 160 ° С (високотемпературний). Зміна густини пеків представлено в табл. 1.3.

Щільність збільшується з температурою розм'якшення; характер її зміни підпорядковується лінійній залежності. Основний фактор, що впливає на густину, вихід нерозчинних речовин. Це видно з таблиці 1.3, в якій наведено значення щільності для пеків з близькими температурами розм'якшення, але різним виходом нерозчинних речовин в толуолі.

Таблиця 1.3 - Зміна щільності пеку залежно від виходу нерозчинних речовин

Температура розм'якшення пеку, °С	Речовини, нерозчинні в толуолі, %	Щільність при температурі визначення, г/см <sup>3</sup>	
		20 °С	184 °С
74	19,6	1,247	1,191
75	26,0	1,300	1,211

З підвищенням температури нагрівання лінійна залежність густини від температури розм'якшення пеків зберігається (табл.1.4).

Таблиця 1.4 - Залежність щільності від температури розм'якшення пеків

Температура розм'якшення пеку, °С	Речовини, нерозчинні в толуолі, %	Щільність при температурі визначення, г/см <sup>3</sup>			
		20 °С	60 °С	100 °С	140 °С
66	21,0	1,2863	1,2611	1,2268	1,1922
75	25,2	1,2900	1,2650	1,2387	1,2142
142	54,3	1,3263	1,3107	1,3013	1,2792

Вимірюванням в'язкості кам'яновугільних пеків займалися деякі дослідники. Встановлено, що в'язкість середньотемпературних пеків змінюється в залежності від температури нагріву та від властивостей пеку, зокрема від виходу нерозчинних речовин; у тому й іншому випадку для в'язкості характерна різка зміна значень певних температурних інтервалах. Аналогічний характер кривих в'язкості зберігається також при визначенні цього для високоплавкого пеку.

З підвищенням температури нагрівання в'язкість пеків знижується. Одинака в'язкість для пеків з різною температурою розм'якшення настає

при різних температурах нагріву. Високотемпературний печ, багатий найбільш складними ущільненими вуглецевими сполуками, вимагає досягнення рівної рухливості більш високих температур, ніж середньотемпературний.

Поверхневий натяг є необхідною величиною в практиці технологічних розрахунків та для оцінки якості пеків. Дані щодо поверхневого натягу для пеків у літературі відсутні.

Пек відноситься до поганих провідників тепла. Значення його теплоємності дуже невеликі. Середня теплоємність пеків з температурою розм'якшення 130...150°C коливається не більше 0,344... 0,395 кал/г·°C у інтервалі температур 20...150°C, змінюючись у своїй лінійно з підвищенням температури визначення.

При теплових розрахунках необхідне знання коефіцієнтів теплопровідності кам'яновугільних пеків. З підвищенням температури розм'якшення пеку різко збільшується температура його спалаху. Пек слабо еластичний у міру підвищення температури розм'якшення, еластичність його знижується. Мірою еластичності може бути дуктильність. Дуктильність пеку з температурою розм'якшення 75°C становить: при температурі нагріву 25°C - 0,15 см, 45°C - 0,20 см, 55°C - 0,40 см.

Кам'яновугільному пеку, незалежно від температури розм'якшення, властиве поєднання крихкості при зусиллях, що швидко виникають, стійкості при повільній їх дії і малого опору згинальним зусиллям.

Характерними властивостями пеків є різке збільшення в'язкості поблизу температури розм'якшення - затвердіння, а також наявність плинності при температурах нижче температури розм'якшення.

Плинність пеку з температурою розм'якшення 75°C при температурі нагрівання 55°C становить  $3,5...8,0 \cdot 10^{-4}$  см залежно від навантаження (6...15 кг/см<sup>2</sup>).

Таблиця 1.5 - Середня теплоємність пеків

Температура розм'якшення пеку, °С	Речовини, нерозчинні в толуолі, %	Щільність при температурі визначення, г/см <sup>3</sup>			
		20-150°С	20-200°С	20-250°С	30-300°С
128	38,0	1,60	1,68	1,76	1,85
145	41,9	1,59	1,69	1,80	1,86
150	48,2	1,62	1,71	1,81	1,87
130	38,4	1,44	1,53	1,63	1,89
150	48,1	1,41	1,44	1,62	1,87

Для пеків відсутня певна температура плавлення. Вона замінюється інтервалом розм'якшення або переходом із твердого стану в рідкий. Цей інтервал розм'якшення знаходиться між температурою, при якій пек втрачає свою крихкість, і температурою переходу в рідкий стан він становить 30 ... 40°С для середньотемпературного пеку і 60 ... 70°С - для високоплавкого.

### 1.3.2 Технологічні властивості пеків

Для оцінки пеку як сировини для коксування велике значення має вивчення його технологічних властивостей: газовиділення, спекаємості та здатності до утворення коксового залишку. При вивченні характеру газовиділення пеків може бути використаний видозмінений метод, який зазвичай застосовується при дослідженні вугілля і заснований на фіксації втрати у вазі летких речовин при нагріванні навішування речовини в 1 г.

Початок максимального газовиділення середньотемпературних пеків відповідає температурі 323...342°С, кінець 500...515°С, температурний інтервал максимального газовиділення 173...177°С. Високоплавкі пеки характеризуються

меншими значеннями температурного інтервалу, швидкості газовиділення та сумарної втрати у вазі.

Відмінності в характері газовиділення середньотемпературного та високоплавкого пеків є наслідком різного групового складу їх та специфічного газовиділення окремих складових пеку. Вирішальний вплив на хід газовиділення високоплавкого пеку надає вміст у ньому  $\beta$ -складової, що відрізняється зниженим сумарним газовиділенням та рівномірним ходом його.

Газовиділення  $\alpha$ -фракції пеків відбувається спокійно. Швидкі криві не мають максимуму [16].

Газовиділення  $\beta$ -складової супроводжується сильним спучуванням та викидами. Тому щодо газовиділення зменшують навішування пеку до 0,5 р і додають пісок.

Крім величини та характеру газовиділення, для оцінки пеків запропоновано також коефіцієнт спекаємості, який добре узгоджується з показниками групового складу та властивостями окремих складових.

Під спекаемостью розуміється здатність пеків до схоплювання і закоксування інертного тіла, яким в даному випадку є пековий кокс, подрібнений до 0,2 ... 0,3 мм. Найбільш прийнятними співвідношеннями між пеком та коксом є 1:2,5 та 1:4,0. У цих випадках виходять найбільш міцні корольки, помірковано спучені з ясно вираженою коксовою структурою.

Як індекс спекаємості приймається величина роздавлювання коксових корольків, тобто той вантаж, під дією якого коксовий король розпадається.

У табл. 1.6 наведено значення індексу спекаємості середньотемпературного та високоплавкого пеків.

При визначенні спікуючої здатності окремих складових середньотемпературного пеку встановлено, що найвищий показник дає  $\beta$ -складова. Однак при співвідношенні 1:4 (де одна частина -  $\alpha$ -складова, а чотири частини - пековий кокс) виходять міцні коксові корольки, але непридатні до випробування з коронкою посередині і піднятими краями.

Така сама картина спостерігається і за співвідношенням 1:2,5. При співвідношенні 1:5 виходять корольки з рівною горизонтальною поверхнею, придатні до випробування на роздавлювання.

Таблиця 1.6 - Спикання пеків

Найменування пеку	Температура розм'якшення °С	Речовини, нерозчинні в толуолі, %	Вихід летких речовин, %	Коксовий залишок %	Опір роздавлюванню, кг/см
Середньотемпературний	74	19,64	67,9	43,4	3,87
Високотемпературний	162	58,70	36,9	74,0	4,45

При визначенні спікуючої здатності  $\alpha$ -складової у співвідношенні з коксом 1:2,5 виходять сильно спучені, слабкі, порожні всередині корольки.

Збільшення вмісту пекового коксу до співвідношення 1:4 не усуває спучування  $\beta$ -складової, незважаючи на те, що при цьому співвідношенні частина коксу залишається сипучою,  $\gamma$ -складова спекающою здатністю не має; вона дає коксового залишку [14].

Істотним технологічним показником є коксовий залишок, який отримується в результаті нагрівання пеку до повного видалення летких. Залежно від методики, що застосовується (в основному, від швидкості нагрівання) виходять різні результати по виходу коксового залишку. Якщо проводити визначення платиновому тиглі при швидкому нагріванні (3 хв.), вихід коксу для середньотемпературного пеку становитиме 32...39%. Вихід коксу за методом двох тиглів з більш тривалим часом нагрівання становить 43...46%.



При ще повільному нагріванні (3 години) вихід коксового залишку значно збільшується і становить 56...62%. Величини приблизно такого ж порядку коксового залишку виходять і при визначенні газовиділення середньотемпературних пеків.

Вихід коксу збільшується при зменшенні швидкості нагрівання. Це відбувається в результаті додаткового коксування тих фракцій пеку, які випаровуються при швидкому нагріванні.

Метод 3-годинного коксування становить значний інтерес, оскільки він дає вихід коксу, що відповідає виробничому. Між величиною коксового залишку, виходом речовин, нерозчинних у толуолі, і виходом летких існує залежність: коксовий залишок збільшується зі зростанням вмісту нерозчинних у толуолі, вихід летючих при цьому зменшується.

Аналогічна залежність зберігається і за умови застосування для визначення нерозчинних речовин інших розчинників - піридину та антраценової олії. Оскільки високотемпературний пек відрізняється підвищеним вмістом нерозчинних речовин або  $\alpha$ -складовою, то і по коксовому залишку він відрізняється від середньотемпературного підвищеного виходу [16].

### **1.3.3 Фізико-механічні властивості та елементарний склад пеків**

Зважаючи на складність хімічного складу пеки, як і інші аналогічні речовини, наприклад бітуми, характеризуються груповим складом, вивчати який можна методом поділу на окремі фракції з однаковим ставленням до певних розчинників.

Пек розділяють на фракції або послідовним екстрагуванням декількома розчинниками, причому кожен з них додають після ретельного видалення попереднього або послідовної коагуляцією.

Найкращими розчинниками кам'яновугільного пеку є піридин, анілін, хлороформ. Зниженою розчинною здатністю по відношенню до пеку мають сірковуглець, хлороформ, дихлоретан, толуол, бензол. У етиловому спирті та нафтових продуктах розчинність пеку ще нижча.

При обробці органічними розчинниками, переважно, відбувається, очевидно, не розчинення, а диспергування, що супроводжується коагуляцією у разі порушення системи [13].

Найбільш поширений метод визначення групового складу полягає в послідовній обробці пеку спочатку бензолом для виділення нерозчинної в ньому частини (так званої  $\alpha$ -фракції), потім після видалення розчинника - у розділенні частини, що залишилася на фракцію, нерозчинну в бензині ( $\beta$ -фракція) і розчинну в бензині ( $\gamma$ -фракція).

При збільшенні кількості розчинників кількість фракції може бути відповідно збільшено.

Вихід та характеристика окремих фракцій пеку при визначенні групового складу в рівних умовах залежить від характеристики та властивостей пеків (їхньої температури розм'якшення, вмісту продуктів ущільнення) та методу їх отримання.

Фракція, нерозчинна в бензолі, є чорним порошком, який при нагріванні не переходить у рідкий стан і не має еластичними і пластичними властивостями. Фракція, розчинна в бензолі, але нерозчинна в бензині, є пекоподібною речовиною чорного кольору з блискучою поверхнею, здатна розм'якшуватися при нагріванні і витягуватися в нитки. Фракція, розчинна в бензолі та в бензині, являє собою коричнево-червону масу, суміш олії та кристалів.

З підвищенням температури розм'якшення пеку вихід нерозчинних у бензолі фракції підвищується за рахунок зменшення виходу двох інших. Нерозчинна в бензолі фракція обробкою піридином може бути розділена на дві: нерозчинну та розчинну в піридині, які відрізняються елементарним

складом та питомою вагою. На підставі цього можна припустити, що фракція, нерозчинна в бензолі, у свою чергу, є сумішшю продуктів, різних до ступеня конденсації, складу, структури, що мають різну розчинність, плавність, коксовий залишок і т. д.

Вихід з'єднань, нерозчинних у піридині, змінюється залежно від порядку обробки пеку розчинниками.

Для середньотемпературного пеку у разі обробки його безпосередньо піридином нерозчинний залишок становить 8,5%; вихід нерозчинного в піридині залишку після попередньої обробки пеку бензолом - 17,9%. Це пояснюється, мабуть, ефективнішим впливом піридину в присутності частин пеку, розчинних у бензолі та бензині.

Для всіх фракцій пеку, незалежно від їх розчинності та температури розм'якшення, характерне підвищення вмісту кисню (порівняно з вмістом його у вихідній пробі).

Завдяки плавному переходу між окремими складовими, пек є єдине ціле та його властивості визначаються сумою властивостей окремих складових.

Молекулярна вага нерозчинних у бензині та розчинних у бензолі фракцій середньотемпературного пеку становить 486...255, відповідних фракцій високоплавкого пеку – дещо вище (512...290).

Аналогічні значення молекулярних ваг для середньотемпературного пеку багатьма іншими дослідниками встановлені для більшості пеку (у кількості 81,9 % у межах 538...315).

#### **1.3.4 Структура пеку**

Уявлення про структуру пеку є різними. Деякі автори характеризують пек як колоїдну систему, в якій  $\beta$ -фракція (нерозчинна в бензині) є

найважливішою складовою та функції її зводяться до того, щоб гомогенізувати всю систему; гомогенізуючий вплив  $\beta$ -фракції переважає над розчинною здатністю  $\gamma$ -фракції (розчинної в бензолі та бензині). Гіпотези про колоїдну структуру пека дотримуються і багато інших дослідників, які дійшли цього висновку в результаті дослідження в'язкостей та інших властивостей пеків.

Деякі дослідники схильні думати, що пек є переохолодженою рідиною з тонко диспергованим інертним наповнювачем. Як і будь-яка багатоконпонентна суміш, в якій жодна речовина не знаходиться в превалюючій кількості, пек не кристалізується, а висока в'язкість його при звичайних температурах уповільнює утворення регулярних решіток для будь-якого наднасиченого компонента. Завдяки силам Вандер-Ваальса, що діють між молекулами, переохолоджена рідина при низьких температурах проявляє себе як неорганізоване тверде тіло.

За даними Бернса і Вууда, нижче критичної точки, якій відповідає в'язкість близько  $10^{13}$  пуаз, пек знаходиться у склоподібному стані та виявляє механічні та фізичні властивості аморфної твердої речовини; при цьому щільність, питома теплоємність, термічна провідність та діелектрична постійна втрачають свою залежність від температури.

При вивченні пеків під мікроскопом спостерігаються дисперсні частинки величиною 1 ... 3 мікрона, які істотно не відрізняються за конфігурацією.

Розмиті нехарактерні рентгенограми пеків з різною температурою розм'якшення пояснюються, мабуть, тим, що ароматичні сполуки (що представляють  $\alpha$ - і  $\beta$ -фракції) об'єднані у вуглецеві сітки та пакети з бічними групами та атомами у вигляді високодисперсних колоїдних частинок. від друга. Цим обумовлюється також рухливість системи. Деякі дослідники називають таку систему турбостатичною, тобто системою, в якій атоми вуглецю згруповані в подібні до медових стільників плоскі шари, паралельні

один одному, але разом з тим безладно орієнтовані. На відміну від  $\alpha$ - та  $\beta$ -фракції  $\gamma$ -фракцію складають переважно кристалічні речовини, подібні за структурою фенантрону, а також кристалічним речовин, що знаходяться у пековій смолі.

## **1.4 Сполучні матеріали на основі термореактивних смол**

### **1.4.1 Матричні матеріали полімерних композиті**

Матриця полімерних композитів формується шляхом затвердіння сполучних, приготованих із смол, які затверджуються механізмом полімеризації або поліконденсації. Матричний матеріал фіксує форму відпресованої заготовки, перерозподіляє механічну напругу між компонентами, формує механічні та фізичні властивості композиційного матеріалу загалом.

Зв'язуючих поставляються із заводу-виробника у готовому для використання вигляді або з окремих компонентів зв'язувальні готуються безпосередньо перед виготовленням композит-конструкції.

Резольні фенолоформальдегідні сполучні поставляються в готовому для застосування вигляді. Ці види сполучних поставляються у твердому або рідкому стані. Новолачні фенолоформальдегідні сполучні поставляються у вигляді твердої смоли. Зазвичай склад таких сполучних складається зі смоли, затверджувача та органічного розчинника. У деяких випадках для прискорення процесу затвердіння вводяться каталізатори. Каталізатори не входять до складу полімерів, що утворюються.

Головним технологічним параметром сполучного є його в'язкість. Оптимально підібрана в'язкість сполучних забезпечує кращі умови змочування та просочення моноволокон у нитці або джгуті наповнювача або заповнення мікропор у порошкоподібному вуглецевому наповнювачі.

Об'єднані поділяються на два типи. Один тип представлений сполучними, які затверджуються реакції полімеризації. Другий тип сполучних отверждається реакції поліконденсації з утворенням проміжних продуктів.

До сполучних, що тверднуть за механізмом полімеризації, відносяться сполучні на основі ненасичених складних ефірів, епоксидні сполучні, полімалінати, олігоакрилати, циклоаліфатичні та похідні циуранової кислоти.

До сполучних, що тверднуть за механізмом поліконденсації, відносяться смоли аміноформальдегідів, фенолоформальдегідні смоли, олігоциклічні сполучні та кремній органічні смоли [20].

Новолачні смоли є продуктом поліконденсації фенолу з формальдегідом у кислому середовищі. Як каталізатор використовуються органічні кислоти. Мольне співвідношення формальдегіду та фенолу становить (0,75-0,85):1 [21].

Для отримання сполучних тверду смолу новолачну розмелюють, розчиняють в органічному розчиннику і додають розрахункову кількість затверджувача. Як затверджувач найчастіше використовують гексаметилентетрамін (уротропін), вміст якого має бути в межах 10-11% від маси смоли.

Резольні фенолоформальдегідні смоли отримують реакції поліконденсації фенолу з формальдегідом в лужному середовищі. Залежно від виду поставки (твердий або рідкий стан) мольное співвідношення формальдегіду та фенолу становить від 1:1 до 3:1 [24].

#### **1.4.2 Властивості затверджених сполучних**

Затверділі сполучні є аморфними полімерами, що мають гетерогенну структуру: мікротгель, мікротзерниста або глобулярна. Механічні

характеристики затверділих сполучних різних типів представлені в таблиці 1.7. [23].

Таблиця 1.7 - Механічні властивості отверджених єднальних

Показники	Епоксидні	Фенолоформальдегідні новолачні
Модуль пружності, ГПа	2,5-3,0	1,4-5,0
Межа міцності, МПа		
- розтяг	-	0,4-0,9
- стискування	1,3-1,8	0,6-2,8
- вигин	0,6-1,3	0,5-1,1
Ударна в'язкість, МПа·м	1100-1800	250-600

Затверділі сполучні відрізняються високою хімічною стійкістю, малою проникністю для низькомолекулярних як газоподібних, так і рідких речовин.

### 1.5 Хімічний склад пеків

Хімічний склад кам'яновугільних пеків досі мало вивчений. Відомо, що пек складається переважно з висококиплячих багатокільчастих ароматичних і гетероциклічних сполук.

При вивченні хімічного складу, як правило, використовується не сам пек, а продукти його переробки: фракції, одержувані при перегонці, смола, одержувана при коксуванні, дистиляти, що виділяються в процесі підвищення температури розм'якшення пеку.

Використання для з'ясування хімічного складу пеку продуктів переробки пояснюється його специфічними властивостями. Через наявність висококонденсованих з'єднань пек нерозчинний повністю в жодному з

відомих розчинників. Особливо великий залишок виходить при розчиненні пеків із високою температурою розм'якшення.

Пек не може бути розділений на фракції шляхом дистиляції, тому що при температурі понад 400°C починається розкладання з виділенням газоподібних продуктів. Застосування вакууму дозволяє збільшити вихід фракцій, проте виходить великий залишок невідомого складу. Так, наприклад, внаслідок молекулярної дистиляції кам'яновугільного пеку при залишковому тиску  $5 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. вихід фракцій становив лише 40% [22].

Вважають, що у печі очікується наявності великої кількості з'єднань - понад 180, а може й близько 5000. Кількість виділених з'єднань значно менше ~50.

За допомогою адсорбційного аналізу доведено наявність у печі 2,3-бензантрацену, 1,2-бензкарбазолу, бразану; шляхом обробки фракцій пеку, що киплять вище 400°C, різними розчинниками у поєднанні зі ступінчастою кристалізацією та утворенням пікратів виділено: 3,4-бензпірен, 1,2-бензпірен, 1,2-бензантрацен, перилен. Методом каліплавлення з цієї ж фракції було отримано 1,2- та 2,3-бензофлуорен. Фракція, що википає вище піренової, виявилася багатою кисневмісними сполуками, зокрема бразаном. З маточного розчину бразану було виділено 1,9-бензоксантен.

Фракціонуванням під вакуумом, кристалізацією, хроматографією та хімічними методами із середньотемпературного пеку виділено наступні сполуки: флюорантен, 1,2-бензантрацен, хризен, 4-метил-пірен, 1-2-8-триметил-фенантрен, нафтацен, алкілбразан, 2-3 -бензокар-базол, тріфенілен, 1-2-бензо-флуорен. У пекових дистилятах знаходиться 5...6% основ. У чистому вигляді отримано 3,4-бензакридин; виділено також  $\beta$ -нафтіламін.

До складу пеку, крім відомих поліциклічних ароматичних сполук (карбо- і гетероциклічних, як пірен, хризен, нафтацен, бразан і трифенілен), можливо, входять продукти полімеризації та конденсації, дуже активні та



нестійкі до нагрівання та дії каталізаторів, навіть за температури 300° З знову здатні полімеризуватися та конденсуватися.

Завдяки наявності великої кількості полярних гетероциклічних сполук підвищена активність у печі має виявлятися за рахунок електростатичних зв'язків, що існують як усередині молекули між різноіменно зарядженими атомами, так і між окремими молекулами.

Між продуктами ущільнення пеку, мабуть, діють також дисперсні сили.

На підставі викладеного хімічний склад пеку може бути представлений в такий спосіб.

Фракція, розчинна в бензолі ( $\beta$ -фракція), це сума карбо- та гетерогенних поліциклічних ароматичних сполук з 4-6 бензольними ядрами. Фракція, розчинна в бензині ( $\gamma$ -фракція), характеризується наявністю багатокільчастих сполук (типу динафтокоронен, тетранафтопірен) з молекулярною вагою 450...550. До складу її входять сполуки, що містять азот, сірку та кисень. Крім багатоядерних індивідуальних сполук, у цій фракції знаходяться продукти конденсації та полімеризації, що утворилися на основі ароматичних сполук попередньої фракції.

Продукти подальшого ущільнення - з'єднання з підвищеним числом ароматичних кілець - представляють групу, що називається фракцією, нерозчинну в бензолі.

## 2 ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ЕЛЕКТРОТЕХНІЧНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

### 2.1 Підготовка сполучного на основі пеку

Сполучне надходить у цех, як правило, у гранульованому вигляді та іноді у вигляді моноліту. В останньому випадку розвантаження його дуже утруднене, особливо в літню пору, коли пек втрачає здатність дробитися і не піддається вибійці. Тому надходження пеку як моноліту вважається порушенням умов постачання заводом-изготовителем. Останнім часом заводами успішно випробувано та впроваджується перевезення пеку в рідкому стані в сталевих термоцистернах (залізничних та автомобільних) [5].

Таке транспортування дозволяє позбутися двох операцій: грануляції та охолодження пеку за допомогою води на коксохімічних заводах та зневоднення та розплавлення в цехах анодної маси. Для запобігання втратам тепла та охолодженню пека при транспортуванні цистерни забезпечені шаром теплової ізоляції, яка викладається окремими матами між зовнішніми кожухами та електронагрівальними елементами.

Підігрів пеку в цистерні здійснюється трубчастими електронагрівачами, встановленими між казаном та шаром ізоляції. Живлення електронагрівачів від мережі змінного струму здійснюється через роз'ємноштепсельні з'єднання, розташовані в ящику, прикріпленому до рами цистерни. Для запобігання місцевим перегрівам при включенні системи в електросхему включені термореле.

Середньодобове зниження температури в термоцистерні становить 5-6 °С (за відсутності нагріву), що дозволяє зберегти їх у рідкому вигляді 5-7 діб. При включенні електронагріву пек розігрівається в районі зливного пристрою та стінок котла. При транспортуванні великі відстані, у разі якщо пек охолоне до в'язко-плинного стану, необхідний час розігріву нічого

очікувати перевищувати 8 - 10 год. Розігрітий до 170-180° С пек виливається з цистерни протягом 2,5-3 год.

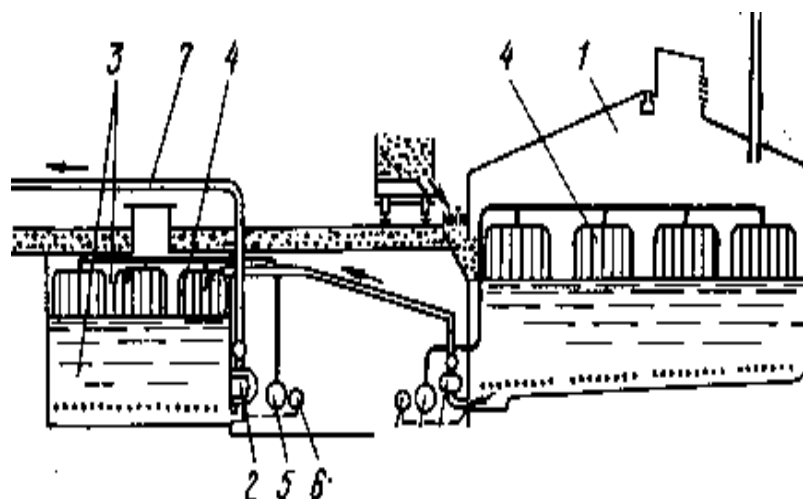
Найбільш зручно перевезення пеку здійснювати у залізничних термоцистернах. Перевезення в автоцистернах, обсяг яких малий, призводить до відносного збільшення площ охолодних поверхонь та надмірних втрат тепла, необхідності утримання великого автопарку та обслуговуючого персоналу.

Надходить на виробництво пек за складом та властивостями ще не відповідає всім вимогам технології. У ньому містяться волога та легколеткі речовини, які викликають його спучування, низька його справжня щільність тощо.

Для усунення зазначених недоліків пек піддають термостатування (витримці) при 130-150 ° С протягом 3-4 діб. Переробка пеку, що надходить на підприємство, здійснюється в наступній послідовності:

- 1) прийом та розплавлення пеку в пекоприймачі;
- 2) перекачування рідкого пеку в пекоплавці;
- 3) тривале препарювання в пекоплавнику;
- 4) подання пека у виробництво.

Схема вузла підготовки пеку представлена на рисунку 2.1. Пек розвантажуються в пекоприймач 1, де він розплавляється і доводиться до 120-140 ° С. З пекоприймача рідкий пек перекачується шестерним насосом 2 до остаточного доведення в пекоплавець 3.



1 – пекоприймач; 2 – шестерний насос 3 – пекоплавник; 4 – реєстри;  
5 – паропровід; 6 – конденсатна лінія; 7 – пекопровід

Рисунок 2.1 - Вузол підготовки сполучного

Пекоприймач є резервуаром, що обігривається паром. Реєстри 4 служать нагрівальними елементами; через них від магістрального паропроводу 5 проходить перегрітий до  $200^{\circ}\text{C}$  пар під тиском 4,5-5 ат. Реєстри встановлені з бокових стінок і на днищі пекоплавника; всього в одному пекоплавнику 40-50 реєстрів з 8-12 трубами в кожному. Проходячи через труби реєстрів, пара віддає тепло, охолоджується та конденсується. Пара подається у верхню частину системи реєстрів, а з нижньої частини зливається конденсат у спеціальну конденсатну лінію 6 (умовно показана зверху) і повертається на ТЕЦ.

Корисний об'єм пекоприймача  $500-600\text{ м}^3$ ; днище його має ухил для кращого зливу пеку. У місці найбільшої глибини встановлено вихідний патрубок, через який пік надходить на шестерний насос. Загалом у цеху анодної маси сучасних заводів є не менше трьох пекоприймачів.

Конструкція пекоплавця аналогічна конструкції пекоприймача, проте ємність першого значно менша і розрахована на 150-180 т пеку. Обігрів пекоплавника відбувається також за рахунок паробігрів реєстрів.

Готовий пек з пекоплавника подається через магістральний пекопровід у цех на вузол змішування. Подача пека до магістрального пекопроводу, як правило, здійснюється двома шестерними насосами (один працює, один у резерві). Перекачування пеку здійснюється по трубах, що працюють за принципом «труби в трубі»; на зовнішній трубі є шар теплоізоляції. Комунікації у вузлі пекопідготовки влаштовані таким чином, що пек може перекачуватися з будь-якого пекоприймача в будь-який пекоплавник.

Готовність пеку визначають за результатами аналізів і на вигляд. Готовий пек має рівну дзеркальну поверхню, без слідів піни чи спучування. Тривалість витримки пеку залежить від вмісту в ньому вологи, летких, способу транспортування та інших факторів.

## **2.2 Забезпечення в'язкості пеку**

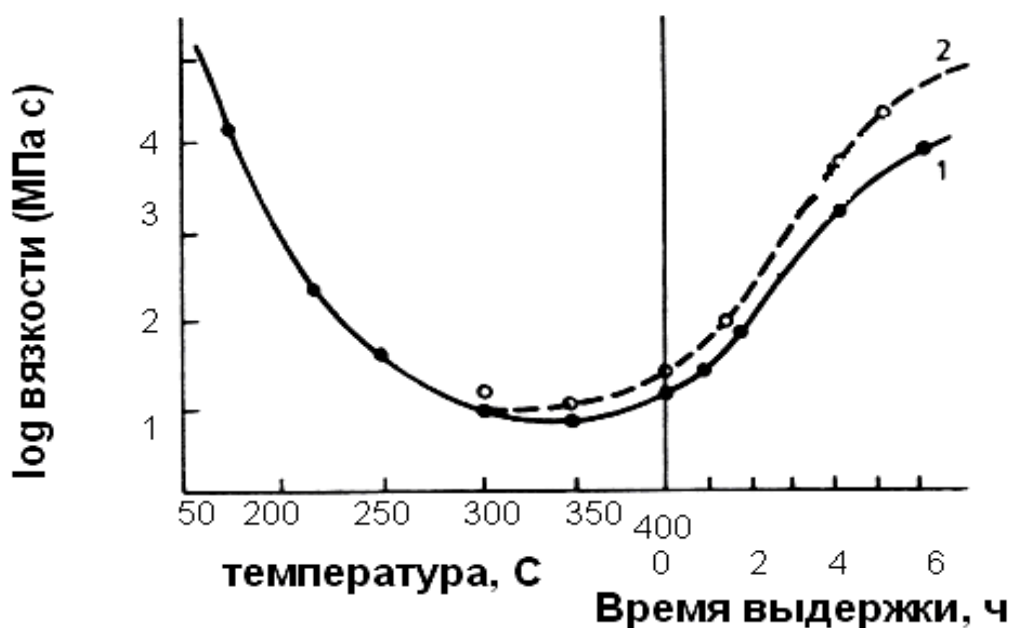
Формування вуглецевих композитів потребує пластифікації суміші вуглецевих порошків. Це необхідно збільшення коефіцієнта бічної передачі тиску, що забезпечує нормальне формування матеріалу. Крім того, при пресуванні для достатньо повного та швидкого заповнення обсягів прес-інструменту необхідна відносно висока плинність маси. Це вимагає від сполучного у певному температурному інтервалі відповідної в'язкості та поверхневого натягу, що визначають здатність сполучного змочувати частинки порошку. В'язкість пеку визначають в інтервалі 120-350°C.

Адгезійна здатність сполучного пов'язана з обмеженим інтервалом в'язкості. У зв'язку з цим для кожного сполучного є так звана критична температурна адгезійна область в'язкості, яка для середньотемпературного пеку на 30-40, а високотемпературного на 60-70°C вище температури розм'якшення. Підвищення температури формування вище критичної призводить до різкого зниження когезійних сил у сполучному, оскільки воно повністю переходить у рідкий стан, що спричиняє порушення зв'язності

матеріалу. Взагалі доцільно використання сполучного з мінімальною чутливістю до температури в'язкості.

Типові криві зміни в'язкості середньотемпературного кам'яновугільного пеку в залежності від температури, перемішування та часу витримки при 400°C показані на рисунку 2.2.

До 250 °С спостерігається сильне зменшення в'язкості, в інтервалі 250-320°C воно уповільнюється і досягає мінімуму при 320-350°C. Далі спостерігається невелике зростання, пов'язане з видаленням летких і початком полімеризації. Ці температурні точки можуть зміщуватися у бік нижчих або високих температур залежно від походження пеку.



1 – з перемішуванням; 2 – без перемішування

Рисунок 2.2 - Зміна в'язкості пеку в залежності від температури перемішування та часу витримки при 400°C [5]:

Величина мінімальної в'язкості визначається вмістом речовин, нерозчинних у хіноліні. Чим їх менше у вихідному печі, тим нижча температура мінімальної в'язкості.

Фільтруванням пеку від речовин, нерозчинних у хіноліні, можна значно знизити його в'язкість. Після початку збільшення в'язкості може з'явитися її анізотропія у зв'язку з можливим утворенням анізотропної мезофази та переважним розташуванням в об'ємі сполучного осей великих молекул.

Зі збільшенням температури розм'якшення логарифмічний коефіцієнт в'язкості зростає, але для різних видів сполучного змінюється, як правило, мало. Ця обставина пояснюється тим, що незалежно від фракційного складу сполучного його перебіг відбувається головним чином обсягом низькомолекулярної фракції, нездатної до склювання.

У той же час збільшення вмісту у сполучній фракції, нерозчинній у хіноліні, вище 5-15% різко знижує його пластифікуючі властивості у сумішах. Одночасно з цим пригнічується утворення каркасу з мезофази, що обмежує зростання в'язкості 370°C.

Можливе створення складного сполучного, до складу якого входить компонент із відносно постійним температурним коефіцієнтом в'язкості, наприклад, антраценове масло [5].

При виготовленні пресувальної маси як сполучна речовина зазвичай застосовують кам'яновугільний пек, основні властивості якого повинні задовольняти певним вимогам.

Температура розм'якшення пеку постійна і знаходиться в певних межах, що забезпечують можливість перемішування маси при її виготовленні та максимальний вихід коксу при коксуванні сполучного в аноді.

Сполучна застосовувана для виробництва анодної маси, має певну в'язкість з мінімальним температурним коефіцієнтом. При витримуванні

пеку за високої температури (100 - 200° С) протягом кількох діб властивості пеку і, зокрема в'язкість його, нічого не винні змінюватися. Це необхідно для того, щоб анодна маса зберігала свої пластичні властивості, могла вільно розподілятися по поверхні анода і затікати в поглиблення з-під штирів, але бути в'язкою, щоб не розшаровуватися.

Малий температурний коефіцієнт в'язкості сполучного необхідний для того, щоб маса в центрі анода та в кутах мала по можливості однакову консистенцію. Це запобіжить прилипання маси до стінок анодного кожуха і водночас перешкоджатиме проходженню газів коксування через центр анода.

Деякі фізичні властивості пеків – в'язкість, поверхневий натяг, щільність, теплоємність та теплопровідність вивчені досить докладно [12, 13]. Щільність пеків залежить від температури його розм'якшення та температури визначення. За даними [13], при 20°С щільність пеку з температурою розм'якшення 65 - 80°С і 135 - 160°С відповідно становить 1,25 - 1,29 і 1,30 - 1,34 г/см<sup>3</sup>. Зі збільшенням температури визначення щільність зменшується.

Щільність пеку характеризує рівень його ароматичності. Чим більша щільність, тим більша маса, що заповнює простір між зернами коксу, менше усадка анода при коксуванні і більша його щільність і міцність.

В'язкість та поверхнєве натяг пеків, як і щільність, залежать від температури розм'якшення пеку та температури визначення цих величин. Значення цих величин представлені на рисунку 2.3 та таблиці 2.1 [1].



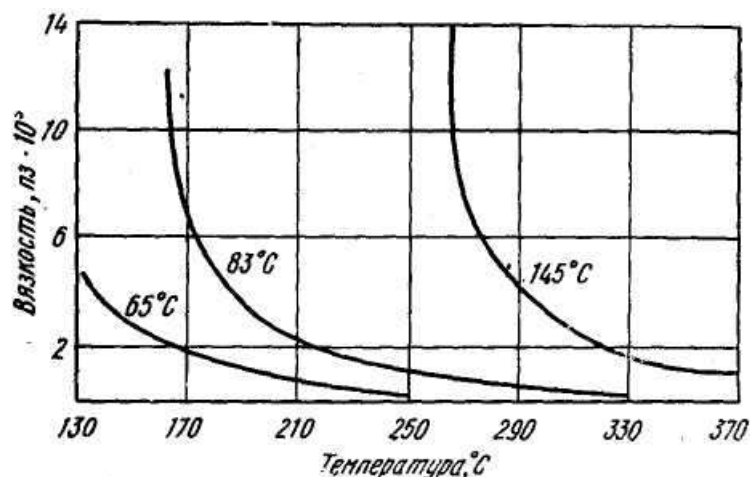


Рисунок 2.3 - Залежність в'язкості пеків від температури (65, 83 і 145°C – температури розм'якшення пеку)

Питома теплопровідність пеків збільшується з температурою досвіду та температурою розм'якшення пеку.

Однією з найважливіших властивостей пеків є розчинність їх у різних розчинниках.

Таблиця 2.1 - Характеристика пеків

Характеристики	Середньотемпературний	Високоплавкий
Температура розм'якшення, °C	65 83	145
Вихід летючих, %	67,8 64,6	49,9
Вміст нерозчинних у толуолі фракцій, %	18,1 22,3	47,3

Найбільш поширений поділ пеку на три фракції, які різняться між собою молекулярною масою. Цей поділ умовно, тому що в чистому вигляді ці сполуки не існують, а утворюються при впливі на них

розчинників. У практиці виробництва пеків високо молекулярні сполуки називають вільним вуглецем, низькомолекулярні - леткими, суму високо- та середньомолекулярних сполук - коксівним вуглецем, а суму низько- та середньомолекулярних компонентів - пов'язаним (зв'язуючим) вуглецем.

### 2.3 Підготовка полімерного сполучного

Новолачна смола СФ – 010 є олігомером, одержуваним в результаті взаємодії фенолу і формальдегіду в присутності кислотних каталізаторів. Новолачні ФФБ мають щільність 1,20-1,30 г/см<sup>3</sup>, температуру краплепадіння 343-373 К, вміст вільного фенолу в межах 9 %.

У новолаках міститься:

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

При взаємодії новолачних ФФС із затверджувачем утворюється резит із просторовою структурою. Як затверджувач найчастіше використовується гексаметилентетрамін (ГМТА).

У процесі отримання полімерного зв'язуючого смолу СФ - 010 розчиняють в етиловому спирті - ректифікаті при температурі 323 - 333 К і потім додають у кількості 10 - 11% від маси смоли гексаметилентетрамін. Технічні умови вимагають визначення в'язкості за температури 293 К. Забезпечення проби сполучної температури 293 К займає значний час.

Прискорення процесу підготовки сполучного з необхідними технологічними параметрами необхідно мати методику перерахунку в'язкості, визначеної за температури вимірювання в цеху на в'язкість при температурі 293 К.

Для цього проводиться оцінка залежності в'язкості, що сполучає від температури при різному вмісті спирту-ректифікату. На підставі отриманих даних будується номограма, представлена на рис.2.4.

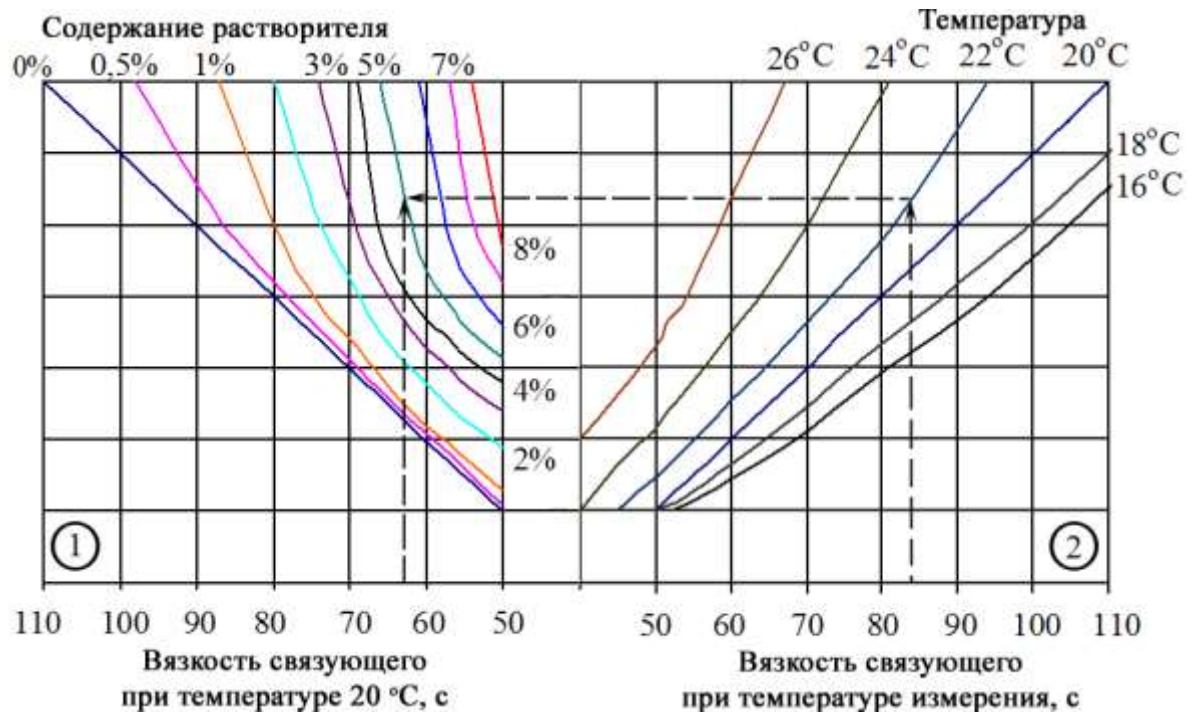


Рисунок 2.4 - Номограма для забезпечення необхідної в'язкості в стандартних умовах

Номограма дозволяє коригувати склад сполучного до в'язкості при 293К шляхом додаванням розчинника.

Для визначення необхідної додаткової кількості розчинника на номограмі по осі абсцис в області 2 знаходять точку, що відповідає вимірної в'язкості при цеховій температурі. Від неї проводять вертикальну лінію до перетину з лінією температури цеху. З обраної точки проводять горизонталь до області 1. На горизонтальній осі області 1 знаходять точку, відповідну необхідної в'язкості сполучного. Від цієї точки проводять вертикальну лінію до перетину з горизонтальною лінією. Точка перетину вказує необхідну кількість розчинника.

Використання номограми дозволяє оперативно забезпечувати необхідну в'язкість сполучного з урахуванням СФ – 010 і ГМТА. Такий

підхід дозволяє значно скорочувати час підготовки сполучного та економити електроенергію, необхідну для підготовки сполучного.

## 2.4 Підготовка складу та властивостей коксу

При виробництві пресмаси до коксу висуваються такі вимоги:

1. У коксі має бути мінімальний вміст (менше 1%) золи та сірки. Сірка також є небажаним елементом у сировині для виробництва анодів та анодної маси, так як вона реагує з анодними штирями, кожухом, газозбірним дзвоном та іншими деталями анодної конструкції, внаслідок чого скорочується термін їхньої служби, та збільшуються втрати напруги в аноді..

2. Кокс повинен мати однорідну структуру та постійні властивості. Це важливо при виробництві електротехнічного композиту для нормального роботи обладнання. При частій зміні властивостей матеріалів якість композиту значно погіршується. Кокс повинен бути також щільним та досить міцним. Шматки його повинні бути певної крупності (дрібниця менше 10 мм небажана). Небажана губчаста чи голчаста структура коксу.

3. Реакційна здатність вихідного коксу (заповнювача) і коксу, що утворюється з сполучного при випалюванні композиту, повинна бути однаковою і найменшою. Зазвичай реакційна здатність коксу, що утворюється при випалюванні, менша, ніж у коксу сухої шихти. Тому відбувається переважне окиснення коксу сполучного, а великі зерна сухої шихти обсипаються і переходять у піну.

4. Кокс, що утворюється при коксуванні сполучного, повинен давати мінімальну усадку, в той же час кокс-заповнювач повинен дещо розширюватися при нагріванні та випаленні.

5. Матеріали, що використовуються як сировина для виробництва вуглецевих композитів повинні володіти максимально можливими теплопровідністю та електропровідністю.

6. Сполучне і кокс повинні добре змочуватися, тому що в цьому випадку покращується просочення зерен коксу сполучним, зменшується пористість композиту та покращуються його функціональні властивості..

Непрожарений пековий кокс, отриманий у камерних печах, містить близько 97 - 98% вуглецю, 0,20 - 0,50% водню, 1,0 - 1,2% азоту; 0,6 - 0,8% кисню; істинна щільність його залежить від температури коксування і дорівнює величині близько 2,0 г/см<sup>3</sup>.

Прожарений при високих температурах, нафтовий кокс має підвищені пористість та реакційну здатність, а також знижені механічну міцність та питомий електроопір. Ці властивості частково виявляються і при випробуванні зразків, приготованих з маси з нафтовим знесереним коксом.

Зважаючи на велику пористість і більш розвинену поверхню прожареного при 1500° С нафтового коксу він за цих рівних умов вимагає на 5 - 8% більше сполучного, ніж пековий кокс. Для зменшення вмісту сполучного доцільно застосовувати укрупнений гранулометричний склад сухої шихти.

Істотні труднощі, що виникають при прокалюванні нафтового коксу і які перебувають у неприпустимому розігріві печі і газоходів внаслідок горіння летких сполук і великого чаду коксу, змушують змішувати пековий і нафтовий кокс. Якість маси для пресування, приготованої з такої суміші, значно знижується, а питома витрата її при електролізі істотно зростає. Дані за результатами випробування та підбору відсоткового співвідношення компонентів наведено у таблиці 2.4.

Склад та властивості коксу істотно змінюються при термічній обробці. Одним з видів такої обробки є прокалювання коксу в камерних або печах, що обертаються. Ця операція абсолютно необхідна у разі застосування нафтового коксу, тому що в ньому міститься неприпустимо велика кількість летких речовин (вуглеводневих сполук).

Таблиця 2.2 - Результати фізико-хімічних випробувань зразків відпресованих заготовок

Властивості	Властивості залежно від вмісту нафтового коксу, %				
	0	15	50	75	100
Механічна міцність, МН/м <sup>2</sup>	-	17,6	20,2	17,4	13,7
Об'ємна щільність, г/см <sup>3</sup>	1,61	1,56	1,58	1,56	1,49
Справжня щільність, г/см <sup>3</sup>	2,04	2,06	2,05	2,05	2,06
Пористість, %	21,0	24,3	23,0	23,8	27,7
Окислюваність у струмі СО <sub>2</sub> , г/(см <sup>2</sup> ·ч)	0,15	0,22	0,18	0,18	0,13
Осіпаність у струмі СО <sub>2</sub> , г/(см <sup>2</sup> ·ч)	0,11	0,20	0,15	0,11	0,9

При загартуванні нафтового коксу вміст водню в ньому значно зменшується, підвищується щільність і різко зростає електропровідність.

## 2.5 Пресування заготовок на гідравлічних пресах

У електровуглецевій промисловості для всіх видів виробів застосовують лише гідравлічні преси. Переваги гідравлічних пресів перед механічними полягають у наступному: великі можливості отримання високих зусиль, прості засоби управління швидкостями руху виконавчих механізмів і прості засоби передачі енергії від одного джерела до багатьох, окремо розміщених пресових установо.

Гідравлічні преси дозволяють забезпечити:

- а) велике зусилля на великій довжині;
- б) постійну або змінну за заданим режимом швидкість пресування;
- в) витримку пресування під тиском;

г) складну циклограму технологічного процесу.

До недоліків гідравлічних пресів у порівнянні з механічними можна віднести такі: нижчий к.п.д., складніше і дороге обслуговування.

Гідравлічні преси наводяться на дію силою тиску рідини. Принцип пристрою та дії гідравлічного преса заснований на законі Паскаля: тиск рідини в замкнутій посудині передається на всі боки з однаковою силою.

Будь-яка гідравлічна пресова установка складається з двох частин: насосної установки, що подає рідину в прес під великим тиском, і преса.

Якщо тиск рідини в циліндрах дорівнює  $p$ , то за відсутності тертя та гідравлічних опорів в окремих ділянках системи насос – прес можна буде написати

$$P=f \cdot p \text{ и } Q=F \cdot p \quad (2.1)$$

де  $P$  - сила, що діє на поршень насоса;

$Q$  - сила, що діє на поршень преса.

З цього рівняння (2.1) випливає, що за невеликої величини  $P$  можна отримати значне зусилля  $Q$  преса.

Якщо переміщення поршня насоса під дією сили  $P$  на величину шляху  $h$  відбувається за час  $t$ , то середня швидкість руху поршня становитиме  $c = h/t$ .

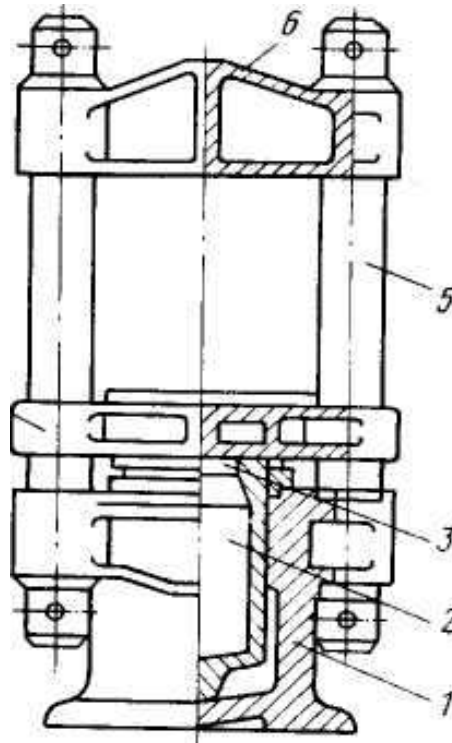
Отже, теоретична потужність насоса чи преса висловиться  $W=P \cdot c = p \cdot f \cdot c$  рідини, витіснений в одиницю часу з циліндра насоса в циліндр преса. У сучасних гідравлічних пресах робочий тиск рідини становить 20,0...40,0 МПа.

Залежно від способу пресування в електровуглецевій промисловості використовують два види пресів: преси для пресування виробів прес-форму і

преси для пресування виробів методом видавлювання маси через мундштук (прошивні преси).

Залежно від технологічних та виробничих умов, а також від видів та розмірів, що виготовляються виробів, кожен із зазначених вище типів пресів може виготовлятися різних конструкцій.

Найпростіша конструкція гідравлічного преса з нижнім розташуванням робочого циліндра пресування в прес-форму показана на рис. 2.5. Цей прес, який використовується для роботи зі знімними прес-формами, застосовується для пресування виробів невеликих розмірів (наприклад, щіток).



- 1 – станина; 2 – головний (робочий) циліндр; 3 – плунжер;  
4 – рухлива поперечина; 5 – колони; 6 - нерухома поперечка

Рисунок 2.5 - Вертикальний прес із рухомим столом

У масивній станині 1 встановлений головний циліндр (робочий) 2, який поміщений плунжер 3. До верхньої частини плунжера 3 прикріплена рухома поперечина 4, її іноді називають столом преса. При русі плунжера вгору під дією робочої рідини, що подається в головний циліндр преса, рухома



поперечка (стіл) переміщається вгору, ковзаючи по колонах 5 (зазвичай - чотириколонні преси). Ці колони встановлені та закріплені у станині 1, а у верхній частині колон, також встановлена та закріплена нерухома поперечка 6 (архітрів) преса утворюючи його жорстку раму. Пресформа встановлена на столі преса, при замиканні преса притискається до верхньої нерухомої поперечки, і матеріал, закладений прес-форму, піддається пресуванню. Після опускання столу прес-форма виймається з пресу і окремому столі перезаряджається.

На пресування прес-форми та вилучення спресованої деталі вручну потрібно багато зусиль та часу. Щоб уявити, з якими труднощами пов'язана робота зі знімними прес-формами, наведемо короткий опис прес-форми та операцій пресування напівфабрикату щіткового.

У сталевому блоці прямокутного або круглого перерізу влаштовують отвір, форма та розміри якого відповідають щітці, що підлягає пресуванню. Пресформа складається з трьох частин: власне прес-форми, нижника, що замикає її нижню частину, та рухомого пуансона, що виконує пресувальну операцію.

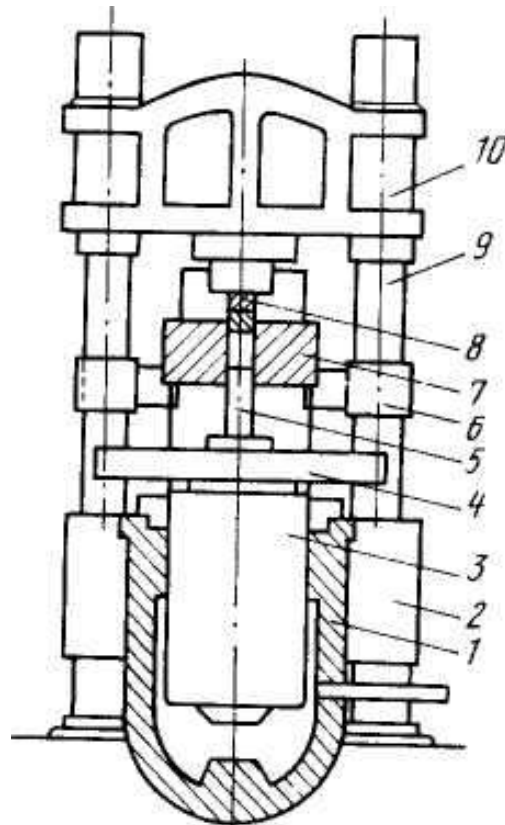
Кожну операцію здійснюють наступним чином: вставляють нижник, засипають масу та вставляють пуансон. Зібрану таким чином прес-форму передають на пресування, а по закінченні пресування - спеціальний пристрій, і спресована деталь видавлюється через нижній отвір. Тому виникла необхідність розробки додаткової конструкції до пресу з метою механізації допоміжних операцій, виконуваних вручну.

На рис. 2.6 наведено конструктивне оформлення механізації всіх допоміжних операцій. На верхній поперечці укріплений нерухомий пуансон 8. Матриця прес-форми кріпиться до двох планок 6, які разом з матрицею можуть переміщатися вздовж колон преса. Нижній пуансон 5 укріплений на рухомій плиті головного 4 плунжера. Після закінчення пресування прес-

форма опускається, і нижнім пуансоном 5 виштовхується з прес-форми спресована деталь. Надалі операції повторюються.

Розглянута конструкція преса характерна простотою, розташуванням головного циліндра в нижній частині преса, вертикальним підйомом столу і одностороннім пресуванням. Отже, на пресах такої конструкції можливе пресування виробів невеликої висоти, щоб отримувати рівнощі вироби. Однак працює багато аналогічних пресів і з розташуванням головного плунжера у верхній частині.

Вибір місця розташування головного плунжера визначається розміром і формою виробів, що пресуються, характером управління пресовою установкою, способом видалення з прес-форми спресованого виробу і зручністю його транспортування, а також конструктивним виконанням механізації трудомістких процесів обслуговування преса. Тому не можна віддати перевагу тому чи іншому розташуванню головного плунжера.



1 – робочий циліндр; 2 – нижня траверса; 3 – плунжер; 4 – рухлива плита; 5 – нижній пуансон; 6 – опори для прес-форми; 7 – прес-форма;

8 - пресуючий пуансон; 9 – колона; 10 - верхня траверса

Рисунок 2.6 - Вертикальний прес із закріпленою прес-формою

На рис. 2.6 наведена конструкція преса з верхнім розташуванням головного циліндра, але основне полягає не в цьому, а в тому, що є додаткові пристрої, які дозволяють збільшити продуктивність. Призначення цих пристроїв у механізації допоміжних операцій. У ньому встановлено додатковий циліндр для виштовхування спресованої деталі та циліндри для швидкого переміщення головного плунжера у вихідне положення.

Нижня плита 9 і верхня головка 3 жорстко пов'язані між собою чотирма колонами 4. У верхній головці кріпиться головний циліндр 1, плунжер 2 якого жорстко з'єднаний з рухомою траверсою 5 за допомогою болта 6. На нижній плиті встановлені і закріплені два допоміжні циліндри 8 (ретурними), які піднімають робочий плунжер. Плунжери 7 циліндрів також жорстко пов'язані з рухомою траверсою.

На нижній плиті 9 змонтований ще один гідравлічний циліндр 10 для виштовхування прес-форми спресованої деталі. Виштовхування проводиться за допомогою плунжера І. Для обмеження ходу плунжера на колонах преса встановлені обмежувачі 12. Зусилля преса МН 2, зусилля зворотного ходу 0,3 МН, найбільша відстань між столом і рухомою траверсою 1,1 м, розмір столу 0,7 , 76 м, маса преса 9,9 т.

Операції на пресі здійснюються у такому порядку. Після зарядки прес-форми, яка встановлена на столі преса (стіл – це верхня площина нерухомої плити), вводиться в дію головний циліндр.

Рідина заповнює циліндр, змушуючи рухатися плунжер разом із рухомою траверсою вниз. На рухомій траверсі закріплений пуансон, що входить у прес-форму, укріплену на столі. Після закінчення процесу пресування робочий плунжер повертається у вихідне положення за допомогою циліндрів, після цього спресований блок виштовхується

плунжером 11 з прес-форми та видаляється. Прес-форма знову заряджається і всі операції повторюються.

На рис. 2.7 представлені залежності міцності заготовок від тиску пресування, залежності питомого електричного опору від тиску пресування та залежності щільності заготовок від температури пресування.

### Влияние параметров прессования на свойства заготовок

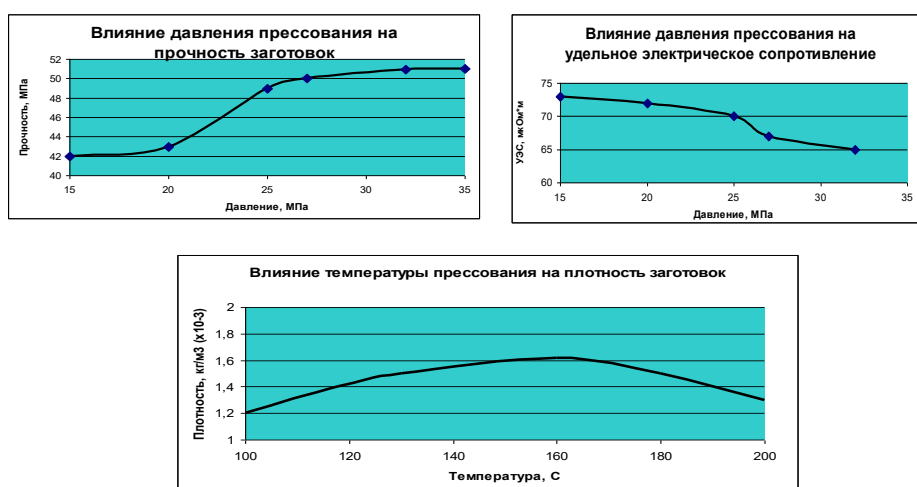


Рисунок 2.7 - Вплив тиску пресування і температури на властивості відпресованих заготовок

### 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ВІДПРАЦЮВАННЯ МЕДНОГРАФІТОВИХ КОМПЗИТІВ ЕЛЕКТРОТЕХНІЧНОГО ТИПУ

#### 3.1 Двокомпонентні міднографітові композити

Як компоненти двокомпонентних міднографітових композиційних матеріалів електротехнічного призначення використовувався порошок міді ПМС – 1, порошок штучного коксу наступного фракційного складу, який представлений у табл. 3.1.

Таблиця 3.1 - Фракційний склад порошку коксу

Розмір фракцій, мм	- 0,06 + 0,03	- 0,03 + 0,01	- 0,01 + 0,008	- 0,008 + 0,0063	- 0,0063 + 0,0040	- 0,0040
Частка фракцій, %	7,0	13,0	20,0	30,0	25,0	5,0

Компоненти композиту піддавалися попередньої підготовки. Порошок ПМС – 1 просушувався і термостабілізувався при температурі 500...600°C серед СО. Така термообробка забезпечувала процес очищення поверхні мідного порошку від окисної плівки.

Штучний кокс розмелювався в кульовому керамічному млині і відбиралися фракції, з розміром частинок не більше 60 мкм.

Перша партія зразків на основі порошоків ПМС – 1 та штучного коксу виготовлялася за наступною технологією. Наважки ПМС - 1 і порошку графіту змішувалися в керамічному змішувачі протягом 60 хв. Отримана прес-маса пресувалася при двосторонньому пресуванні та питомому тиску 220 МПа.

Отримані формування спекалися при температурі  $720 \pm 10^\circ\text{C}$  протягом 120 хвилин.

Вплив вмісту порошку міді на питомий електроопір двокомпонентного композиту представлено на рис. 3.1.

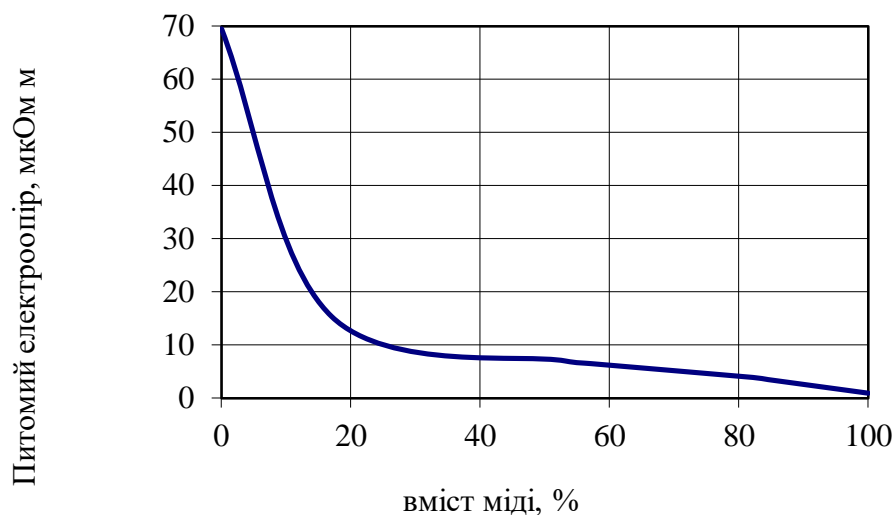


Рисунок 3.1 – Вплив вмісту міді на питомий електроопір двокомпонентного мідно-графітового композиту.

Значне зниження питомого електроопору спостерігається зі збільшенням вмісту міді до 20 %. Подальше збільшення вмісту міді знижує питомий електроопір з 11 до 0,94 мкОм·м.

Збільшення вмісту порошку коксу зумовлює зростання питомого електроопору до величини 69,5 мкОм·м (рис. 3.2). При цьому збільшення питомого електроопору має лінійний характер до вмісту коксу 70% вагових. При подальшому збільшенні вмісту коксу спостерігається нелінійне зростання питомого електроопору.

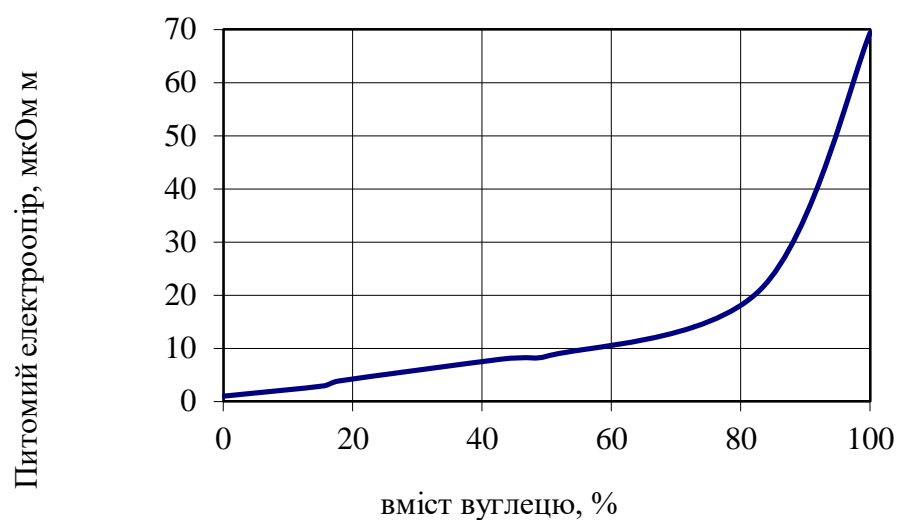


Рисунок 3.2 – Вплив вмісту вуглецю на питомий електричний опір композиту

Певний інтерес становить вплив щільності двокомпонентного мідно-графітового композиту на питомий електроопір (рис. 3.3). Збільшення щільності композиту з  $2,14 \text{ г/см}^3$  до  $6,5 \text{ г/см}^3$  зумовлює зниження питомого електроопору за експоненціальним законом.

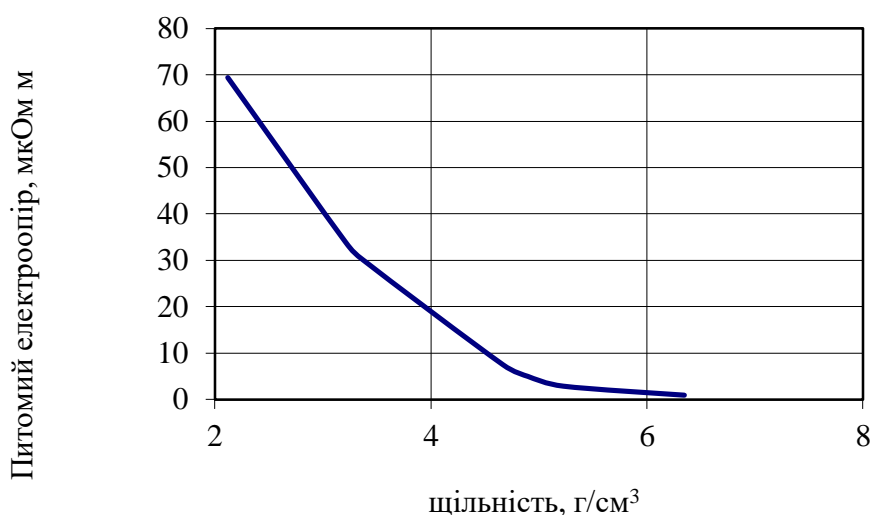


Рисунок 3.3 – Вплив щільності міднографітового композиту на питомий електроопір

### 3.2 Трикомпонентні полімерні меднографітові композити

Партія трикомпонентних полімерних міднографітових зразків із застосуванням сполучного ЛБС – 20 виготовлялася за наступною технологією.

Як компоненти трикомпонентних меднографітових композиційних матеріалів електротехнічного призначення використовувався порошок міді ПМС - 1, порошок штучного коксу фракційного складу, представленого в табл. 3.1 та фенолоформальдегідної смоли резольного типу ЛБС – 20.

Компоненти композиту піддавалися попередньої підготовки. Порошок ПМС – 1 просушувався і термооброблявся при температурі 500...600 °С серед СО.

В'язкість ЛБС – 20 доводилася до 70...80 по ВЗ – 246 шляхом додавання ректифікованого етилового спирту.

Порошок ПМС - 1 і коксу перемішувалися в керамічному змішувачі, поєднувалися з заданою кількістю ЛБС - 20 (в'язкість - 70 ... 80 с по ВЗ-246) і перемішувалися до його рівномірного розподілу.

З отриманої пресмаси виходив препрег методом термообробки шляхом нагрівання до температури  $55 \pm 5$  °С та витримки протягом 60 хв. При цьому залишковий вміст органічного розчинника (етилового спирту) не перевищував 4,0%.

Просушена маса пресувалася при питомому тиску 220 МПа. Отримані пресування піддавалися термообробці в середовищі інертного газу – аргону та вуглецевому засипанню.

Режим термообробки представлений на рис. 3.4.



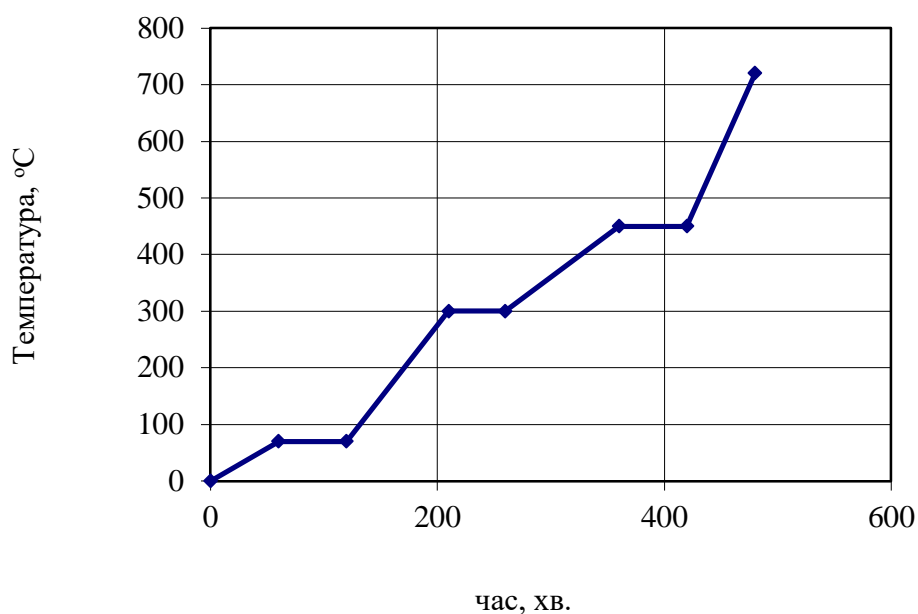


Рисунок 3.4 – Температурно-часовий графік термообробки мідно-графітових трикомпонентних композитів.

Вплив вмісту ЛБС – 20 на питомий електроопір має суттєво нелінійний характер та представлено на рис. 3.5.

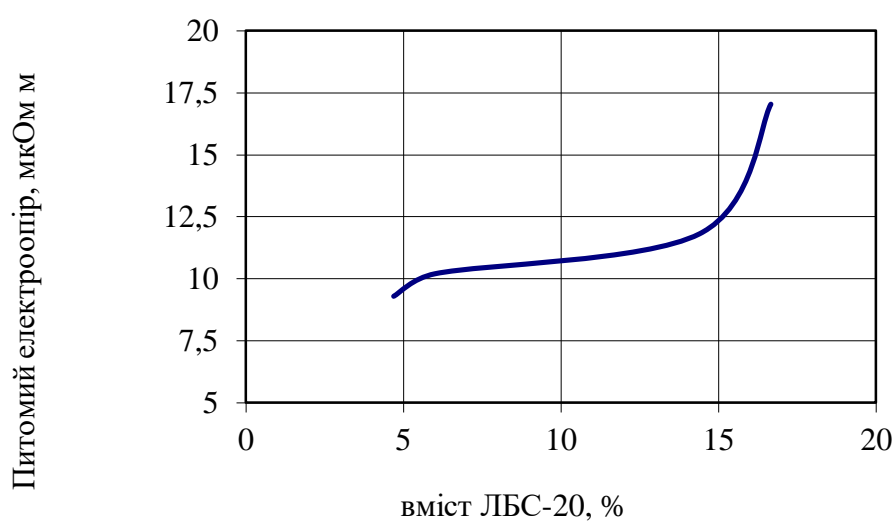


Рисунок 3.5 – Вплив вмісту ЛБС – 20 на питомий електричний опір трикомпонентного мідно-графітового композиту

Вміст міді на питомий електричний опір трикомпонентного меднографітового композиту має екстремальний характер (рис. 3.6). Максимальне значення питомого електроопору становить 19 мкОм·м при вмісті мідного порошку в межах 48...50 %.

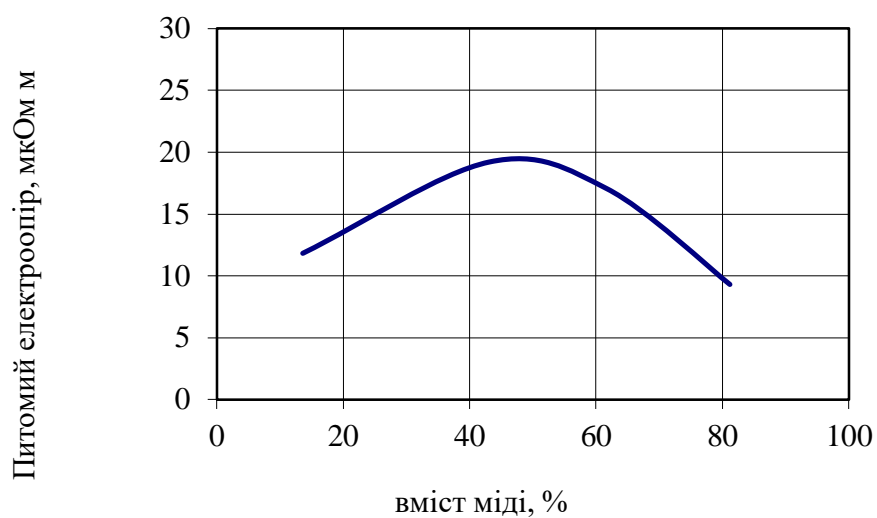


Рисунок 3.6 – Вплив вмісту міді на питомий електроопір трикомпонентного меднографітового композиту

## ВИСНОВКИ

1. Проведено оцінку впливу окремих компонентів композиційних матеріалів на питомий електроопір та механічні характеристики електротехнічних композитів на основі вуглецю з різними типами матриць.

2. Наведено основні операції підготовки сполучного на основі пеків для виготовлення пресмаси для пресування заготовок із композиційних матеріалів електротехнічного призначення.

3. Наведено основні вимоги, які пред'являються до коксових порошоків для виготовлення пресувальної маси. Доведено технологію одержання полімерного сполучного на основі феноло-формальдегідних смол із забезпеченням для них гостованої в'язкості.

4. Встановлено вплив вмісту компонентів на питомий електроопір двох- та трикомпонентних міднографітових композиційних матеріалів на основі графіту. Експериментально встановлено межі лінійної та нелінійної зміни значень питомого електроопору представлених типів міднографітових композитів.

## ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. 1. Рогайлин М.И. Справочник по углеграфитовым материалам / М.И.Рогайлин, Е.Ф. Чалых // Л.: Химия. – 1974. – 208с. Библ. 38.

2. Способ изготовления материала для токопроводящих контактных элементов: пат. 2075805: МПК7H01R43/12/ П.П.Смазнов, В.Д. Дмитриевич, В.В. Белоглазов, А.А.Реморов, В.Я.Берент; заявитель и патентообладатель П.П.Смазнов, В.Д. Дмитриевич, В.В. Белоглазов, А.А.Реморов, В.Я.Берент .- 92015917/07; заявл.31.12.1992;опубл.20.03.1997г.

3.Способ изготовления контактных вставок токосъемников электрического транспорта: пат. 2109645: МПК6B60L5/08, H01R39/20 /В.П.Хараськин, В.Д. Мазеин, А.Г. Морозова, Л.П.Путищева; заявитель и патентообладатель Нижнетагильский химический завод «Планета».- 94040319/28; заявл.01.11.1994; опубл. 27.04.1998 .

4. Материал для токопроводящих контактных изделий, способ его изготовления и изделие: пат. 2150444: МПК С04В35/52 /Л.М.Бучнев, И.С.Гершман, С.А.Зинченко, В.Ю.Мищенко, М.И.Николин; заявитель и патентообладатель Л.М.Бучнев, И.С.Гершман, С.А.Зинченко, В.Ю.Мищенко, М.И.Николин;.-98109629/03; заявл. 20.05.1998; опубл.10.06.2000.

5. Вставка контактная токоприемника: пат. 2156704 : МПК7 В60L5/00, В60L5/08/ И.В. Гаврилов, А.Н.Вавилов; заявитель и патентообладатель Закрытое акционерное общество «Техпромстрой». - 99124046/28; заявл. 15.11.1999; опубл.27.09.2000.

6. Низкоомный материал с улучшенной рабочей характеристикой износа, предназначенный для передачи электрического тока, и способ его получения: пат. 2244037: МПК7 С22С9/00,С22С1/05, С22С1/08,С22С1/10, В22F3/12,В60L1/00, В60L5/24/ ХеДаХай, Р.Р. Манори, Н.Дж. Грейди, Г.Синкис, К. Пачеко; заявитель и патентообладатель ХеДаХай, Р.Р. Манори,

Н.Дж. Грейди, Г.Синкис, К. Пачеко.-2001119452/02;заявл. 16.12.1999; опубл.10.01.2005.

7. Композиция для изготовления щеток электрических машин: пат. 2166817: МПК7H01R39/22, H01R43/12/ Л.Д.Чупарова, И.К.Бороха, В.А.Дербенев, Г.М.Коршунов, А.И.Демидова, В.П.Степанов; заявитель и патентообладатель ГУП «Научно-исследовательский и проектно-технологический институт электроугольных изделий».-99125883/09; заявл. 09.12.1999; опубл.10.05.2001.

8. Контактная вставка токосъемников троллейбусов и токопроводящий композиционный материал для ее изготовления: пат. 21300390: МПК7 B60L5/08/ А.Г.Титенко, В.А.Брагин, Н.А.Титенко; патентообладатель А.Г.Титенко.-97109406/28; заявл. 03.06.1997; опубл.20.05.1999

9. Сюняев З.И. Нефтяной углерод / З.И. Сюняев.-М.: Химия, 1980.-190с.

10. Сюняев З.И. Нефтяные дисперсные системы / З.И. Сюняев - М.: Химия,- 1990.-225с.

11. Макаров Г.Н. Химическая технология твёрдых горючих ископаемых / Г.Н.Макаров. М.: Химия, 1986. - 315 с.

12. Красюков Л.Ф. Нефтяной кокс / Л.Ф. Красюков. - М.: Химия, 1986.-264с.

13. Zander M. Erdöl und Kohle - Erdgas – Petrochem / M. Zander. - 1985. - № 11. - p.496-503.

14. Zander M. Erdöl und Kohle - Erdgas – Petrochem / M. Zander.- 1982,- №2.-p.65-69.

15. Lewis Y.C. Carbon / Y.C. Lewis.-1982. - V.20, №6.- p.519-529.

16. Кряжев Ю.Г. Использование нефтяных и каменноугольных пеков для получения углеродных волокон и композиционных материалов / Ю.Г. Кряжев, Н.П. Радимов, П.Ф. Свищенко / Обз. инф. Серия "Промышленность хим. волокон" - М.: НИИТЭХИМ. - 1982. - 55 с.

17. Hayashi K. «Needle coke from pyrolysis residues via the Maruzen-Lummus Process» / K. Hayashi, M. Nakaniwa, M.C. Sze, A.A. Simone – Erdol und Kohle, 1977, № 2, s.s. 65-71.

18. Brooks J.D. Formation of graphitizing carbons from the liquid phase / J.D. Brooks, G.H. Taylor // Nature.– 1965. - v.206. -№985. – P.697-699.

19. Буланова В.В. Получение волокнообразующего мезофазного пека на основе нефтяных остатков. Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук. Химическая технология топлива и газа 05.17.07, – Москва, 1995. – 151 с.

20. Варшавский В. Я. Композиционные материалы на основе углеродных волокон [Текст] / В. Я. Варшавский // Химия и технология высокомолекулярных соединений. – 1976. – Т. 8. – С. 67-121.

21. Кноп А. Фенольные смолы и материалы на их основе [Текст] / А. Кноп, В. Шейб. – М. : Химия, 1983. – 279 с. – Библиогр. : с. 277-278.

22. Пластики конструкционного назначения [Текст] : сб. научн. тр. под ред Е. Б. Тростянской. – М. : Химия, 1974. – 302 с. – Библиогр. : с. 299-301.

23. Конкин А. А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы [Текст] / А. А. Конкин. – М. : Химия, 1974. – 375 с. – Библиогр. : с. 373-374.