

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЗАПОРІЗЬКА ДЕРЖАВНА ІНЖЕНЕРНА АКАДЕМІЯ  
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ХЕРСОНСЬКА ДЕРЖАВНА МОРСЬКА АКАДЕМІЯ

Кваліфікаційна наукова  
робота на правах рукопису

КАРПЕНКО ГАННА ВОЛОДИМИРІВНА

УДК 661.66 : 677.5: 621.52

ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ  
НИЗЬКОЩІЛЬНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ  
ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЇ ЕЛЕКТРОВАКУУМНОГО ОБЛАДНАННЯ

Спеціальність 05.02.01 «Матеріалознавство»(132 - матеріалознавство)

Галузь знань 13 - механічна інженерія

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



Г.В. Карпенко

Науковий керівник Скачков Віктор Олексійович, к.т.н., доцент

Херсон – 2017

## АНОТАЦІЯ

*Карпенко Г.В.* Закономірності формування структури та властивостей низькощільних вуглецевих композиційних матеріалів для теплоізоляції електровакуумного обладнання. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 05.02.01 «Матеріалознавство» (132 – матеріалознавство). – Херсонська державна морська академія МОН України, Херсон, 2017.

Науковий інтерес створення й дослідження, низькощільних вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів обумовлений можливістю їхнього використання в якості теплоізоляційного матеріалу для електровакуумного обладнання, що працює за високих температур. Клас теплоізоляційних виробів на основі низькощільних вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів у цей час мало відомий і вивчений.

Метою дисертаційної роботи є формування низькощільного вуглець – вуглецевого композиційного матеріалу з підвищеною однорідністю і гарантованою щільністю від 0,17 до  $0,30 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

У вступі представлена оцінка сучасного стану проблеми, обґрунтовано актуальність вибору теми дисертаційної роботи, сформульовані мета та завдання досліджень, представлені наукова новизна й практичне значення отриманих результатів.

В першому розділі проведений аналіз існуючих методів одержання пористих вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів (ВВКМ) з низькою щільністю. Розглянуто композиційні матеріали на основі вуглецевих волокон, особливості їх одержання та фізико-механічних характеристик. Обґрунтовано необхідність одержання низькощільного вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу із щільністю з 0,17 до  $0,30 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> коефіцієнтом теплопровідності до 0,35 Вт/м·К для високотемпературної теплоізоляції.

У другому розділі наведені відомості про обладнання, що використовувалось, про матеріали і методики досліджень. В процесі роботи використано тра-

диційні методики визначення структурних, теплофізичних, фізико-хімічних та механічних характеристик композиційних матеріалів.

Третій розділ присвячений дослідженню процесу одержання низькощільних вуглець – вуглецевих композиційних матеріалів методом висадження з водних суспензій. Проведено класифікацію вихідних компонентів: рубаних вуглецевих волокон, порошку фенолоформальдегідної смоли, порошку спіненого форполімеру та віскозного волокна (утворювача пор). Досліджено в'язкості суспензії. Вперше встановлено вплив складу водної суспензії на основі рубаних вуглецевих волокон, порошку фенолоформальдегідної смоли та матеріалів пороутворювачів, що застосовуються для формування осаду, на її в'язкість. Доведено, що збільшення концентрації компонентів в суспензії призводить до нерівномірного розподілу щільності по висоті осаду. Високий ступінь рівномірності (розкид не більше  $\pm 0,01 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>) та задана величина щільності осаду від 0,17 до  $0,30 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> досягаються при концентрації компонентів у межах: вуглецевого волокна 30 до 40 кг/м<sup>3</sup>, порошку фенолоформальдегідної смоли від 12 до 22 кг/м<sup>3</sup>, порошку форполімеру від 10 до 18 кг/м<sup>3</sup>, віскозного волокна (утворювача пор) від 30 до 50 кг/м<sup>3</sup>.

Процес зливу водної суспензії супроводжується явищами седиментації її компонентів, зміною ефективного опору витіканню рідкої фази в результаті збільшення шару осаду.

Для урахування цих процесів розроблена математична модель процесу зливу суспензіївикористання якої дозволяє із високою точністю розраховувати параметри процесу зливуз формуванням осаду заданої щільності. Показано, що для отримання осаду з рівномірною щільністю залишковий тиск вакуумування, в процесі зливу не повинен перевищувати 0,01 МПа, гідростатичний напір – 0,002 МПа, в'язкість суспензії - 0,13 Па·с.

У четвертому розділірозглянуті процеси карбонізації вуглець - вуглецевих композиційних матеріалів з використанням утворювачів пор, введення яких забезпечує щільність карбонізованого низькощільного ВВКМ композита від 0,17 до  $0,30 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

Для оцінки властивостей низькощільного вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу у процесі карбонізації збудовано математичну модель. Модель заснована на постановці й розв'язанні статистичної крайової задачі мікроромеханіки композиційних матеріалів, що враховує мікроструктурні напруги, рівень мікроструктурних перетворень, зміну властивостей і коефіцієнтів термохімічних усадок в компонентах композиційного матеріалу (вуглецевих волокон, пороутворювачів і матриці).

Розроблена модель дозволяє з використанням спеціально створеної програми здійснювати розрахунок середніх значень і дисперсій мікронапруг у компонентах вуглецевих композиційних матеріалів, виконувати оцінку пошкодження компонентів, оцінювати зміну пружних властивостей, коефіцієнтів термохімічної усадки й лінійного термічного розширення композита для довільних температур карбонізації.

У п'ятому розділі досліджено основні властивості й області застосування низькощільних вуглець – вуглецевих композиційних матеріалів. Використання низькощільних вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів в електровакуумному обладнанні дозволяє різко підвищити його продуктивність (за рахунок скорочення часу на нагрівання), збільшити об'єм робочого простору камер установок (за рахунок зменшення об'єму теплоізоляції). Також достатньо ефективно використаннями низькощільного вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу у техніці високих температур, для екранування деталей оснащення, нагрівальних елементів і корпусів високовакуумного обладнання або пристроїв, робітничим середовищем яких є інертні гази або вакуум.

Отримані наукові результати дозволили розробити оптимальний компонентний склад низькощільних вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів та технологічні режими їх виготовлення, що забезпечують гарантовану щільність  $0,17...0,30 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> і високі теплоізоляційні властивості. Результати випробувань в умовах ДП «Вуглекомполит» та ВАТ «Завод напівпровідників» (м. Запоріжжя) довели зменшення енергоспоживання електровакуумного обладнання на

40...50%, збільшення ресурсу роботи на 30...50%, що підтвердженні відповідними актами.

**Ключові слова:** низькощільний вуглець - вуглецевий композиційний матеріал, регульована щільність, суспензія, карбонізація, теплоізоляція.

### СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

#### Основні наукові результати:

1. Карпенко Г.В. Сучасний стан одержання низькощільних вуглецевих матеріалів / Карпенко Г.В., Воляр Р.М., Панова В.О., Голєв Е.О. / *Металургія. Наукові праці ЗДІА.* - Запоріжжя, 2017. - № 1(37) – С. 95-99.
2. Шулаєв В. М.Современные вакуумные электропечи «ОТТОМ»ТМ и перспективы их использования для высокотемпературной пайки изделий из высоколегированных сталей / Шулаєв В.М., Листопад Д.А., Карпенко А.В. // *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні* // Запоріжжя, 2013. - №2. – С. 88-92.
3. Скачков В.А. Получение низкоплотных углеродных карбонизованных материалов / Скачков В.А., Червонный И.Ф., Карпенко А.В. // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий* // Харьков, 2013. – С. 48-51. *Видання індексується в світових наукометричних базах даних і системах: Ulrich's Periodicals Director, DRIVER, BASE, Index Copernicus, РИИЦ, Research Bib, DOAJ, World Cat, EBSCO, Directory Indexing of International Research Journals, DRJI, OAJI, Sherpa/Romeo, Open Access Articles.*
4. Богомаз А.В. Тепловой узел ростовой камеры установки выращивания крупногабаритных кристаллов германия методом погружного вращающегося формообразователя / Богомаз А.В., Критская Т.В., Карпенко А.В. // *Вопросы атомной науки и техники* // Выпуск №5(87). – Харьков, 2013. – С. 179-182. – *Видання індексується в наукометричній базі даних Scopus.*
5. Пат. 74738 Україна, МПК В01J 16/00, В01J 19/00. Пристрій для вирощування великогабаритних кристалів германію методом заглибленого обертового формоутворювача / Богомаз А.В., Критська Т.В., Карпенко Г.В.; винахідники; власник Запорізька державна інженерна академія. - № и 2012 04732 ; заявл.

17.04.2012 ; опубл. 12.11.2012, Бюл. № 21.

6. Богомаз А.В. Расчет радиальных тепловых потоков при выращивании крупногабаритных кристаллов германия методом погружного вращающегося формообразователя / Богомаз А.В., Критская Т.В., Стрилько С.И., Карпенко А.В. // *Металлургия. Наукові праці ЗДІА. Запоріжжя*, 2011. – С. 137-143.
7. Карпенко А.В. Структурные особенности при карбонизации углеродных композиционных материалов / Карпенко А.В. // *Металлургия. Сб. научных трудов ЗГИА. Запорожье*, 2007. – С. 82-85.
8. Скачков В.А. Моделирование структурно – механических изменений при карбонизации композиционных материалов на основе углерода / Скачков В.А., Грицай В.П., Иванов В.И., Карпенко А.В. // *Вопросы химии и химической технологии // Научно – технический журнал ДХТУ. Днепрпетровск*, 2007. – С. 165-167.
9. Карпенко А.В. Научные основы получения низкоплотного теплоизоляционного материала методом разлива из водных суспензий / Карпенко А.В. // *Вопросы химии и химической технологии // Научно – технический журнал ДХТУ. Днепрпетровск*, 2006. – С. 138-142.
10. Карпенко Г.В. Одержання низькощільних карбонізованих матеріалів / Карпенко Г.В. // *Металлургия. Сб. научных трудов ЗГИА. Запорожье*, 2006. – С. 139-141.
11. Скачков В.О. Моделювання процесу карбонізації вуглецевих композиційних матеріалів з утворювачами пор / Скачков В.О., Карпенко Г.В., Иванов В.И., Грицай В.П., Карпенко Н.О. // *Металлургия. Сб. научных трудов ЗГИА. Запорожье*, 2005. – С. 80-86.

#### **Апробація матеріалів дисертації:**

12. Скачков В.О. Формування структури та дослідження властивостей низькощільних високотемпературних теплоізоляційних матеріалів / Скачков В.О., Воденніков С.А., Карпенко Г.В. // *Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 5 : тези допов. 5-ї міжнар. наук. конф. 3-5 груд. 2015р. – Київ. – 2015. –С. 63-65.*

13. Критская Т.В. Углеродные материалы для использования в процессе выращивания монокристаллов кремния по методу Чохальского // Кремний – 2014 : тез. докл. 10-й конференции по актуальным проблемам физики 7-12 июня 2014г. – Икрутск. – 2014. С. 138.
14. Карпенко А.В. Содержание углерода в монокристаллах кремния при использовании C/C и C/C –SiC материалов в конструкции теплового узла / А.В. Карпенко, Т.В. Критская // Космические технологии: настоящее и будущее : тез. докл. 5 - й межд. конф. 19-21 мая 2015 г. – Днепропетровск. – 2015. – С. 60-61.
15. Быткин С.В. Термически и радиационно – стойки материалы для космической электроники / С.В. Быткин, Т.В. Критская, А.В. Карпенко, Т.Б. Янко // Космические технологии: настоящее и будущее : тез. докл. 4 - й межд. конф. 17-19 апреля 2013 г. – Днепропетровск. – 2013. – С. 94.
16. Критская Т.В. Использование УУКМ в конструкции теплового узла для выращивания крупногабаритных монокристаллов германия для оптических систем / Т.В. Критская, А.В. Карпенко // Космические технологии: настоящее и будущее : тез. докл. 3 - й межд. конф. 20-22 апреля 2011 г. – Днепропетровск. – 2011. – С. 94.
17. Карпенко А.В. Модель процессов карбонизации углерод – углеродного композиционного материала / А.В. Карпенко, В.А. Скачков, В., А.С. Фильченков // Компьютерне моделювання в хімії та технологіях : перша наук. практ. конф. з міжн. уч. 12-16 трав. 2008 р. : тези доп. – Черкаси. – 2008. – С. 169-170.
18. Скачков В.А. Моделирование процессов сокарбонизации углеродных композиционных материалов с порообразователями / В.А. Скачков, В.Д. Карпенко, А.В. Карпенко, В.И. Иванов, Т.Н. Нестеренко, // Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий: труды конф. 13-17 сентяб. 2004 г. – Крым, Кацивели-Понизовка. – 2004. – С. 61.
19. Скачков В.А. Получение и применение низкоплотного углерод – углеродного композиционного материала / А.В. Скачков, А.В. Карпенко, В.И. Иванов //

Наноструктурные материалы – 2007 Беларусь – Россия : 2-я всерос. конф. 13-16 марта 2007 г. – Новосибирск. – 2007. – С. 231.

20. Карпенко А.В. Низкоплотные теплоизоляционные материалы – эффективная тепловая защита энергоустановок / А.В.Карпенко // Композиционные материалы в промышленности : материалы 26 межд. конф. и выст., 29 мая - 2 июня 2006 г., Ялта – Киев: УИЦ «Наука. Техника. Технология», 2006. – С. 92-93.

21. Скачков В.А. Изменение свойств углеродных композитов с порообразователями в процессе карбонизации / Скачков В.А., Карпенко А.В., Грицай В.П., Иванов В.И., Печенникова В.М. // Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов : сб. докл. 6-й междуна. конф., 16 – 20 мая 2005 г., Харьков, 2005. – С. 75-76.

#### ANNOTATION

*Karpenko A.V.* Regularities in the formation of the structure and properties of low-density carbon composites for electrovacuum equipment. - Qualification scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for the degree of candidate of technical sciences (Ph.D.) in specialty 05.02.01 "Material Science" (132 - materials science). - Kherson State Maritime Academy of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Kherson, 2017.

Scientific and practical interest in the creation and investigation of porous carbon-carbon composite materials is due to the possibility of their use of heat-insulating material in electrovacuum equipment operating at high temperatures.

The class of rigid heat-insulating products based on low-density carbon-carbon composite materials is currently little known, insufficiently studied and the conditions for their application have not been determined.

The purpose of the dissertation work is the formation of a low-density carbon-carbon composite material with increased homogeneity and a guaranteed density of no higher than  $0,30 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ .

The introduction presents an assessment of the current state of the problem, substantiates the urgency of choosing the topic of the dissertation work, the purpose and objectives of the research are formulated, the scientific novelty and practical sig-



nificance of the obtained results are presented.

In the first section, a literature analysis of existing methods for the production of porous carbon-carbon composites with low density is performed. Composite materials based on carbon fibers, their production and processing features, their physical and mechanical characteristics are considered. The necessity of obtaining a low - density carbon - carbon composite with a density from 0,17 to  $0,30 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$  and a coefficient of thermal conductivity up to  $0,35 \text{ W / m}\cdot\text{K}$  for high - temperature thermal insulation is substantiated.

In the second section, the information on the equipment, materials and methods of research is given. In the process of work, traditional methods for determining the structural, thermophysical, physico-chemical and mechanical characteristics of composite materials were used.

The third section is devoted to the study of the process of obtaining porous carbon-carbon composite materials by the method of draining from aqueous suspensions. The classification of the initial components: chopped carbon fibers, phenol-formaldehyde resin powder, foamed prepolymer powder and viscose fiber (blowing agent) was carried out. For the first time, the effect of the composition of an aqueous suspension based on chopped carbon fibers (based on viscose), the phenol-formaldehyde resin powder and the blowing agent materials used in the formation of the precipitate on its viscosity was established for the first time. It was proved that an increase in the concentration of components in the suspension leads to an uneven distribution of the density along the height of the precipitate. A high degree of uniformity (a spread of not more than  $\pm 0,01 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ ) and a given value of the sediment density from 0,17 to  $0,26 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$  are achieved at a concentration of the components within: carbon fiber 30 to  $40 \text{ kg/m}^3$ , powder of phenol-formaldehyde resin from 12 to  $22 \text{ kg/m}^3$ , powder of prepolymer from 10 to  $18 \text{ kg/m}^3$ , viscose fiber (blowing agent) from 30 to  $50 \text{ kg/m}^3$ .

The process of draining an aqueous suspension is accompanied by the phenomena of sedimentation of its components, a change in the effective resistance to the expiration of a rare phase as a result of an increase in the height of the sediment and

the formation of its density.

To account for these processes, a mathematical model of the slurry draining process has been developed, the use of which allows the calculation of the process parameters with formation of a sediment of a given density with high accuracy. It is shown that in order to obtain a sediment with a uniform density, the residual pressure during the discharge should not exceed 0,01 MPa, the hydrostatic head should be 0,002 MPa, the viscosity of the suspension should be 0,13 Pa.

In the fourth section, the processes of carbonization of carbon-carbon composite materials using pore-formers are considered, the introduction of which provides the density of the final composite from 0,17 to  $0,30 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ .

To calculate the processes of carbonization, the methods of micromechanics of composites were used, while the classical approaches of micromechanics of composites are complemented by taking into account the processes of destruction and changes in the properties of the components both as a result of mechanical loads and temperature influence.

To assess the properties of low-density carbon-carbon composite material in the process of carbonization a mathematical model is constructed. The model is based on the formulation and solution of the statistical boundary-value task of micromechanics of composite materials, which allows determining of microstructural stresses, to estimate the level of microstructural transformations and to change the properties and coefficients of thermochemical shrinkage in the components of the composite material (carbon fibers, blowing agents and matrix).

The developed model makes it possible to calculate the average values and dispersions of microstresses in the components of carbon composite materials, to evaluate the damage to components, to evaluate the change in elastic properties, thermochemical shrinkage coefficients and linear thermal expansion of the composite for arbitrary carbonation temperatures.

In the fifth section, the main properties and applications of low-density carbon-carbon composite materials are investigated. The use of low-density carbon-carbon composites, which own a low heat capacity, in electronic vacuum equipment, can

dramatically improve its productivity (by reducing the time for heating), and increase the volume of the working space of the plant chambers (by reducing the volume of thermal insulation). It is also quite effective to use low-density carbon-carbon composite material in high-temperature technology, including for shielding parts of equipment, heating elements and housings of high-vacuum equipment or devices, whose working medium is inert gases.

The obtained scientific results allowed to develop the optimal component composition of low-density carbon-carbon composite materials and technological modes of their production, which provide a stable density of  $0,26 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$  and high thermal insulation properties. The results of tests in conditions of state owned enterprise "Ug-lekomposit" and Joint Stock Company "Semiconductor Plant" (Zaporizhzhya) showed a reduction in energy consumption of vacuum equipment by 40 ... 50%, an increase in the service life by 30 ... 50%, which is confirmed by the relevant acts.

**Key words:** low-density carbon-carbon composite material, controlled density, suspension, carbonization, thermal insulation.

## LIST OF PUBLICATIONS OF THE INVESTOR

### Main scientific results:

1. Карпенко Г.В. Сучасний стан одержання низькощільних вуглецевих матеріалів / Карпенко Г.В., Воляр Р.М., Панова В.О., Голєв Е.О. / *Металургія. Наукові праці ЗДІА. - Запоріжжя, 2017. - № 1(37) – С. 95-99.*
2. Шулаев В. М. Современные вакуумные электропечи «ОТТОМ»ТМ и перспективы их использования для высокотемпературной пайки изделий из высоколегированных сталей / Шулаев В.М., Листопад Д.А., Карпенко А.В. // *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні // Запоріжжя, 2013. - №2. – С. 88-92.*
3. Скачков В.А. Получение низкоплотных углеродных карбонизованных материалов / Скачков В.А., Червонный И.Ф., Карпенко А.В. // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий // Харьков, 2013. – С. 48-51. Видання індексується в світових наукометричних базах даних і системах: Ulrich's*

*Periodicals Director, DRIVER, BASE, Index Copernicus, PИИЦ, Research Bib, DOAJ, World Cat, EBSCO, Directory Indexing of International Research Journals, DRJI, OAJI, Sherpa/Romeo, Open Access Articles.*

4. Богомаз А.В. Тепловой узел ростовой камеры установки выращивания крупногабаритных кристаллов германия методом погружного вращающегося формообразователя / Богомаз А.В., Критская Т.В., Карпенко А.В. // Вопросы атомной науки и техники // Выпуск №5(87). – Харьков, 2013. – С. 179-182. – *Видання індексується в наукометричній базі даних Scopus.*

5. Пат. 74738 Україна, МПК В01J 16/00, В01J 19/00. Пристрій для вирощування великогабаритних кристалів германію методом заглибленого обертового формоутворювача / Богомаз А.В., Критська Т.В., Карпенко Г.В.; винахідники; власник Запорізька державна інженерна академія. - № и 2012 04732 ; заявл. 17.04.2012 ; опубл. 12.11.2012, Бюл. № 21.

6. Богомаз А.В. Расчет радиальных тепловых потоков при выращивании крупногабаритных кристаллов германия методом погружного вращающегося формообразователя / Богомаз А.В., Критская Т.В., Стрилько С.И., Карпенко А.В. // *Металургія. Наукові праці ЗДІА. Запоріжжя*, 2011. – С. 137-143.

7. Карпенко А.В. Структурные особенности при карбонизации углеродных композиционных материалов / Карпенко А.В. // *Металлургия. Сб. научных трудов ЗГИА. Запорожье*, 2007. – С. 82-85.

8. Скачков В.А. Моделирование структурно – механических изменений при карбонизации композиционных материалов на основе углерода / Скачков В.А., Грицай В.П., Иванов В.И., Карпенко А.В. // *Вопросы химии и химической технологии // Научно – технический журнал ДХТУ. Днепропетровск*, 2007. – С. 165-167.

9. Карпенко А.В. Научные основы получения низкоплотного теплоизоляционного материала методом разлива из водных суспензий / Карпенко А.В. // *Вопросы химии и химической технологии // Научно – технический журнал ДХТУ. Днепропетровск*, 2006. – С. 138-142.

10. Карпенко Г.В. Одержання низькощільних карбонізованих матеріалів / Карпенко Г.В. // *Металлургия. Сб. научных трудов ЗГИА. Запорожье, 2006.* – С. 139-141.

11. Скачков В.О. Моделювання процесу карбонізації вуглецевих композиційних матеріалів з утворювачами пор / Скачков В.О., Карпенко Г.В., Іванов В.І., Грицай В.П., Карпенко Н.О. // *Металлургия. Сб. научных трудов ЗГИА. Запорожье, 2005.* – С. 80-86.

**Testing materials thesis:**

12. Скачков В.О. Формування структури та дослідження властивостей низькощільних високотемпературних теплоізоляційних матеріалів / Скачков В.О., Воденніков С.А., Карпенко Г.В. // *Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 5 : тези допов. 5-ї міжнар. наук. конф. 3-5 груд. 2015р.* – Київ. – 2015. – С. 63-65.

13. Критская Т.В. Углеродные материалы для использования в процессе выращивания монокристаллов кремния по методу Чохальского // *Кремний – 2014 : тез. докл. 10-й конференции по актуальным проблемам физики 7-12 июня 2014г.* – Икрутск. – 2014. С. 138.

14. Карпенко А.В. Содержание углерода в монокристаллах кремния при использовании C/C и C/C –SiC материалов в конструкции телового узла / А.В. Карпенко, Т.В. Критская // *Космические технологии: настоящее и будущее : тез. докл. 5 - й межд. конф. 19-21 мая 2015 г.* – Днепропетровск. – 2015. – С. 60-61.

15. Быткин С.В. Термически и радиационно – стойки материалы для космической электроники / С.В. Быткин, Т.В. Критская, А.В. Карпенко, Т.Б. Янко // *Космические технологии: настоящее и будущее : тез. докл. 4 - й межд. конф. 17-19 апреля 2013 г.* – Днепропетровск. – 2013. – С. 94.

16. Критская Т.В. Использование УУКМ в конструкции теплового узла для выращивания крупногабаритных монокристаллов германия для оптических систем / Т.В. Критская, А.В. Карпенко // *Космические технологии: настоящее и будущее : тез. докл. 3 - й межд. конф. 20-22 апреля 2011 г.* – Днепропетровск. – 2011. – С. 94.

17. Карпенко А.В. Модель процессов карбонизации углерод – углеродного композиционного материала / А.В. Карпенко, В.А. Скачков, В., А.С. Фильченков // Компьютерне моделювання в хімії та технологіях : перша наук. практ. конф. з міжн. уч. 12-16 трав. 2008 р. : тези доп. – Черкаси. – 2008. – С. 169-170.
18. Скачков В.А. Моделирование процессов сокарбонизации углеродных композиционных материалов с порообразователями / В.А. Скачков, В.Д. Карпенко, А.В. Карпенко, В.И. Иванов, Т.Н. Нестеренко, // Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий: труды конф. 13-17 сентяб. 2004 г. – Крым, Кацивели-Понизовка. – 2004. – С. 61.
19. Скачков В.А. Получение и применение низкоплотного углерод – углеродного композиционного материала / А.В. Скачков, А.В. Карпенко, В.И. Иванов // Наноструктурные материалы – 2007 Беларусь – Россия : 2-я всерос. конф. 13-16 марта 2007 г. – Новосибирск. – 2007. – С. 231.
20. Карпенко А.В. Низкоплотные теплоизоляционные материалы – эффективная тепловая защита энергоустановок / А.В.Карпенко // Композиционные материалы в промышленности : материалы 26 межд. конф. и выст., 29 мая - 2 июня 2006 г., Ялта – Киев: УИЦ «Наука. Техника. Технология», 2006. – С. 92-93.
21. Скачков В.А. Изменение свойств углеродных композитов с порообразователями в процессе карбонизации / Скачков В.А., Карпенко А.В., Грицай В.П., Иванов В.И., Печенникова В.М. // Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов : сб. докл. 6-й междун. конф., 16 – 20 мая 2005 г., Харьков, 2005. – С. 75-76.

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	18
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД СУЧАСНОГО СТАНУ МЕТОДІВ ОТРИМАННЯ НИЗЬКОЩІЛЬНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ.....	25
1.1 Методи створення високопористих матеріалів.....	25
1.2 Матеріали на основі порожнистих і вуглецевих мікросфер.....	32
1.3 Технологічні методи отримання пористих вуглецевих композиційних матеріалів з пороутворювачами.....	37
1.4 Отримання пористих матеріалів висадкою з водних суспензій.....	49
1.5 Застосування пористих вуглецевих матеріалів в якості теплоізоляційних матеріалів для високотемпературних вакуумних печей.....	54
1.6 Характеристика волокнистих теплоізоляційних матеріалів з хаотичною структурою.....	58
Висновки до розділу 1 .....	60
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	61
2.1 Основні напрями досліджень та матеріали.....	61
2.2 Характеристика і властивості вихідних матеріалів і методи їх визначення.....	62
2.2.1 Властивості порошкоподібних компонентів.....	68
2.2.2 Властивості волокнистих матеріалів.....	68
2.2.3 Властивості суспензій.....	71
2.2.4 Визначення механічних характеристик ствердлої фенолоформальдегідної смоли.....	72
2.3 Визначення фізико-механічних властивостей вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів.....	74
2.3.1 Визначення межі міцності на стиск.....	74
2.3.2 Визначення теплофізичних характеристик вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів.....	74
2.3.3 Структурний і фазовий аналіз.....	75
2.3.4 Визначення уявної щільності матеріалів.....	76

2.4	Визначення фізико-хімічних властивостей вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів методом атомно - емісійного аналізу.....	76
2.5	Обробка отриманих експериментальних даних.....	76
	Висновки до розділу 2.....	80
	<b>РОЗДІЛ 3 МОДЕЛЮВАННЯ І ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ НИЗЬКОЩІЛЬНИХ ВУГЛЕЦЬ - ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ІЗ ВОДНИХ СУСПЕНЗІЙ.....</b>	<b>81</b>
3.1	Технологічна схема отримання низькощільних вуглець - вуглецевих композиційних матеріалів.....	81
3.2	Компонентний склад низькощільного вуглець - вуглецевого композиційного матеріалу.....	83
3.3	Дослідження в'язкості водних суспензій.....	89
3.4	Дослідження структурно-кінетичних параметрів седиментації компонентів водної суспензії.....	92
3.5	Особливості моделювання процесу зливу багатоконпонентної водною суспензії.....	99
3.6	Дослідження характеристик зливої заготовки.....	105
	Висновки до розділу 3.....	111
	<b>РОЗДІЛ 4 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОЇ ОБРОБКИ НИЗЬКОЩІЛЬНОГО ВУГЛЕЦЬ-ВУГЛЕЦЕВОГО КОМПОЗИЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ З ПОРОУТВОРЮВАЧАМИ.....</b>	<b>112</b>
4.1	Моделювання процесів карбонізації з термохімічними змінами компонентів вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу.....	112
4.2	Визначення параметрів термоусадочних функцій.....	117
4.3	Визначення параметрів термоструктурних функцій.....	122
4.4	Формування властивостей низькощільних вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів в процесі карбонізації.....	125
4.5	Дослідження структури і властивостей низькощільних вуглець - вуглецевих композиційних матеріалів .....	130
	Висновки до розділу 4.....	134



РОЗДІЛ 5 ЗАСТОСУВАННЯ НИЗКОЩІЛЬНИХ ВУГЛЕЦЬ – ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	135
5.1 Практика використання низькощільних вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів (за результатами проведених досліджень).....	137
5.1.1 Теплові вузли для процесів вирощування монокристалів кремнію.....	137
5.1.2 Теплові системи для вирощування великогабаритних кристалів германію.....	141
5.2 Особливості використання низькощільних ВВКМ в вакуумних електроропечах.....	145
Висновки до розділу 5 .....	147
ВИСНОВКИ.....	148
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	152
ДОДАТОК А	
Програма для розрахунку процесу зливу водної суспензії.....	166
ДОДАТОК Б Програма для розрахунку і прогнозування властивостей матеріалу в процесі карбонізації з урахуванням фізико-хімічних змін .....	168
ДОДАТОК В Акт про дослідно - промислового використання низькощільного вуглець - вуглецевого композиційного матеріалу в теплових вузлах установок вирощування монокристалів кремнію по методу Чохральського.....	180
ДОДАТОК Д Акт відпрацювання технології отримання низькощільного вуглець - вуглецевого композиційного матеріалу висадженням з водної суспензії .....	182
ДОДАТОК Е Список публікацій здобувача.....	183

## ВСТУП

**Актуальність роботи.** Виробництво вуглецевих композиційних матеріалів є одним з найбільш пріоритетних напрямків у техніку й технології. Основними споживачами виробів цього класу матеріалів є металургія, хімічна промисловість, космічні технології та атомна енергетика.

Засновниками науки про вуглецеві композиційні матеріали є такі вчені, як Гурін В.А. (Україна), Вішняков Л.Р. (Україна), Санін Ф.П. (Україна), Савуляк В.І. (Україна), Букетов А.В. (Україна), Костіков В.І., Конкін А.А., Мармер Е.Н., Половніков С.П. (Росія), С. Сімамура (Японія), П. Харрис (США) Дж. Любін (США).

У високотемпературних печах для теплоізоляції найбільше часто застосовують тугоплавкі метали: вольфрам або молібден, а також графіт, повсть, сажу й вуглецеві композиційні матеріали. Ізоляції з тугоплавких металів піддаються жолобленню, тендітному руйнуванню, деформації. Графіт також має ряд недоліків, що полягають у малій міцності, високому вмісті газів, високій температурі газовиділення, трудомісткості процесу виготовлення складних конструкцій для теплоізоляції. Повсті дають усадку, легко просочуються газами. Сажа, крім усадки й труднощів при футеровці печей, легко переноситься потоками газового середовища. Цих недоліків не мають низкощільні вуглецеві композиційні матеріали.

Науковий інтерес створення й дослідження, пористих вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів обумовлений можливістю їхнього використання як теплоізоляції за високих температур. Клас теплоізоляційних виробів на основі низкощільних вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів у цей час мало відомий і вивчений.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана на кафедрі металургії кольорових металів Запорізької державної інженерної академії. Частина експериментальних досліджень виконана на Запорізькому підприємстві «Вуглекомпозит», а також у рамках держ-

бюджетних робіт відповідно до планів Міністерства освіти та науки України за темами: 3 - 4/2000 «Підвищення якісних параметрів щільності вуглець - вуглецевих композиційних матеріалів»(договір про співпрацю з ДП «Вуглекомпозит» № 236 від 02.11.2000 р.), 18 - 1/2005 «Закономірності формування фазового складу, структури та морфології дисперсних оксидних і металовуглецевих сполук у процесі гідрохімічної та термічної обробки» (наказ МОНУ № 960 від 22.12.2004 р., № держреєстрації 0105U000945), 3 - 1/2008 «Дослідження механізму та теоретичні узагальнення синтезу оксидно - металовуглецевих наноматеріалів широкого спектру застосування» (наказ МОНУ № 1044-01 від 27.11.2007г., № держреєстрації 0108U000583), ДЗ/60-2015 «Розроблення технології та організація промислового виробництва композиційних матеріалів, стійких в умовах дії високих температур та агресивних середовищ, для авіаційної та космічної техніки» (наказ МОНУ № від 30.10.2015г. № держреєстрації 011U004839).

**Мета й завдання досліджень.** Метою дисертаційної роботи є встановлення закономірностей формування структури та властивостей низькощільних вуглецевих композиційних матеріалів з підвищеною однорідністю і гарантованою щільністю не вище  $0,30 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> для теплоізоляції електровакуумного обладнання.

Для досягнення мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- провести аналіз сучасного стану технологій одержання вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів з комплексом заданих властивостей;
- визначити структурний склад вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу і необхідне співвідношення його компонентів: карбонізованих вуглецевих волокон, фенолформальдегідної смоли і матеріалів – утворювачів пор, щодо одержання матеріалу із заданою щільністю методом висадження з водної суспензії;
- встановити вплив в'язкості суспензії, швидкостей седиментації її компонентів, гідростатичного напору і величини залишкового тиску в процесі зливу суспензії на рівномірний розподіл щільності осаду по його висоті;

- розробити математичну модель процесу зливу водної суспензії, щодо встановлення впливу його технологічних параметрів на властивості висадженого осаду;

- розробити математичну модель процесу карбонізації, що забезпечує прогнозування фізико-механічних характеристик низькощільного вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу;

- визначити вплив структурного складу на фізико-хімічні, електрофізичні, теплофізичні й механічні характеристики низькощільних вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів;

**Об'єкт дослідження** - низькощільні вуглець-вуглецеві композиційні матеріали на основі карбонізованих вуглецевих волокон, фенолформальдегідної смоли та матеріалів пороутворювачів.

**Предмет дослідження** фізико-хімічні механізми й процеси формування структури низькощільних вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів, які одержані з використанням методу висадження з водних суспензій, фізичні, хімічні та функціональні властивості вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів.

**Методи дослідження.** Теоретичні дослідження процесів формування структури й властивостей композиційних матеріалів проводили з використанням підходів мікромеханіки суцільних середовищ і математичного моделювання. Експериментальні дослідження виконані із застосуванням сучасних методів фізичних та механічних випробувань (ГОСТ 2409-95, ГОСТ 18318-73 і ГОСТ 3584-73), мікроструктурного аналізу (ГОСТ 23402-78). Також використано традиційні методики визначення теплофізичних і механічних характеристик (коефіцієнт теплопровідності, температурний коефіцієнт лінійного розширення) відповідно до ГОСТ 23630.2-79.

Для оцінки міцнісних характеристик волокнистих компонентів, полімерної матриці й отриманого композиційного матеріалу розроблено нові методики визначення модуля пружності, лінійних й об'ємних усадок у процесі карбонізації.

**Наукова новизна одержаних результатів.** В дисертації вперше:

1. Встановлено вплив і визначені концентрації карбонізованих вуглецевих волокон, спіненого форполімеру, порошку фенолоформальдегідної смоли й утворювачів пор у водній суспензії на її в'язкість та визначені оптимальні значення відносного вмісту компонентів, що дозволяє формувати матеріал з рівномірним розподілом щільності за об'ємом в інтервалі  $(0,17 \dots 0,30) \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$

2. Розроблено математичну модель процесу зливу водної суспензії, що адекватно описує вплив гідростатичного напору, глибини вакуумування, висоти шару часток, які осаджують, швидкостей їх седиментації і граничної щільності впаковки на швидкість і час витікання рідкої фази.

3. Встановлено закономірності зміни фізико-хімічних, теплофізичних і механічних характеристик компонентів низькощільного вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу в процесі карбонізації.

4. Розроблено математичну модель процесу карбонізації, що дозволяє прогнозувати пружні і міцнісні характеристики, усадку і пороутворення в об'ємі низькощільного вуглець - вуглецевого композиційного матеріалу з урахуванням термохімічних перетворень його компонентів залежно від рівня діючих температур.

5. Розроблено технологічні режими одержання низькощільних вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів і досліджено їх фізико-хімічні, електрофізичні, теплофізичні й механічні характеристики. Показано, що збільшення щільності вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу від 0,17 до  $0,3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$  призводить до зростання коефіцієнта теплопровідності від 0,15 до 0,8 Вт/м·К в інтервалі температур від 300 до 2400 К.

**Практичне значення отриманих результатів.**

1. Встановлено послідовність основних етапів технологічної схеми одержання й компонентний склад низькощільного вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу із щільністю з 0,17 до  $0,30 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$  і її розкидом не більше  $\pm 0,01 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ . Розроблено технологічні рекомендації й технологічні режими одержання низькощільного вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу, які

відпрацьовано в умовах ДП «Вуглекомполит» (м. Запоріжжя), що підтверджено актом випробування.

2. Показана можливість використання варіантів теплоізоляції на основі низькощільних вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів для великогабаритних (до 2,5 м) високотемпературних (до 2700 °С) електровакуумних печей (УПФ, СШВГ, Ulvac).

3. Розроблено методику прогнозування пружних, міцнісних характеристик, термохімічних усадок в процесі карбонізації заготовки низькощільного вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу, яка дозволяє регламентувати температурно-часові режими, що забезпечують задану щільність і пористість із припустимим розкидом. Розроблено методи контролю фізико-механічних характеристик, що забезпечують вірогідність їх кількісних значень.

4. Виготовлено елементи теплових вузлів для вирощування кремнію й германію напівпровідникової чистоти, що дозволяють одержувати досконалі кристали, знизити рівень забруднення домішками металів і зменшити витрати дорогих теплоізоляційних матеріалів на основі вольфраму, молібдену та графіту особливої чистоти.

5. Отримані низькощільні вуглець-вуглецеві композиційні матеріали пройшли випробування при виготовленні й експлуатації теплових вузлів на ВАТ «Завод напівпровідників» (м. Запоріжжя), що показало безальтернативність використання низькощільних вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів при одержанні монокристалів кремнію для мікроелектроніки (підтвержене актом дослідно-промислового використання).

6. Використання термоізоляції з розробленого низько щільного вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу при експлуатації електровакуумних печей з робочою температурою від 1000 до 2500 °С дозволило знизити енергоспоживання в межах 40...50 %, збільшити ресурс роботи теплоізоляції на 30...50 %, підвищити ремонтпридатність, знизити витрати на підготовку до роботи. Встановлені результати підтверджені при експлуатації установок для вирощування монокристалів кремнію «Редмет – 15», «Редмет – 30».

**Особистий внесок здобувача.** Автором розглянуті та проаналізовані сучасні технології виготовлення вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів, побудовані математичні моделі досліджуваних процесів, розроблені методики, створено лабораторне устаткування, організовано та проведено експериментальні дослідження, математична обробка одержаних результатів. Наукові результати, висновки та рекомендації дисертаційної роботи належать особисто автору. Обґрунтування і аналіз отриманих результатів здійснювався в творчій співпраці з науковим керівником.

**Апробація результатів дисертації.** Матеріали дисертації доповідалися на 3-й міжнародній конференції «Матеріали й покриття в екстремальних умовах: дослідження, застосування, екологічно чисті технології виробництва й утилізації виробів» (АР Крим, 2004 р.), 6-й Міжнародній конференції «Устаткування й технології термічної обробки металів і сплавів» (м. Харків, 2005р.), міжнародній конференції й виставці «Композиційні матеріали в промисловості» (м. Ялта, 2006р.), II Всеросійської конференції по наноматеріалам і IV Міжнародному семінарі «Наноструктурні матеріали - 2007 Білорусь – Росія» (м. Новосибірськ, Росія, 2007р.), першій науково - практичній конференції з міжнародною участю «Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях» (м. Черкаси, 2008 р.), міжнародній конференції «Космічні технології: сьогодення й майбутнє» (м. Дніпропетровськ, 2011р., 2013р., 2015г.), 10-й конференції по актуальним проблемах фізики «Кремній – 2014» (м. Іркутськ, 2014р.), 5-й міжнародній науковій конференції «Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 5» (м. Київ, 2015р.).

Матеріали дисертації доповідались й обговорювались на щорічних наукових семінарах та конференціях Запорізької державної інженерної академії.

Роботу у повному обсязі було розглянуто на:

- розширеному засіданні кафедри металургії Запорізької державної інженерної академії, м. Запоріжжя (протокол № 15 від 13 червня 2017 р.).
- міжкафедральному науковому семінарі Запорізької державної інженерної академії, м. Запоріжжя (протокол № 2 від 15 червня 2017 р.).

**Публікації.** За результатами дослідження опубліковано 21 наукову працю, з яких: 10 статей у фахових виданнях України, 10 тез доповідей на наукових конференціях різного рівня, 1 патент України.

**Структура й об'єм роботи.** Робота складається із вступу, 5 розділів, висновків та додатків. Робота викладена на 141 сторінках машинописного тексту, містить 44 рисунки, 20 таблиць, п'ять додатків на 29 сторінках, список використаної літератури з 121 найменування на 14 сторінках. Загальний обсяг дисертації – 183 сторінок.



## РОЗДІЛ 1

### ОГЛЯД СУЧАСНОГО СТАНУ МЕТОДІВ ОТРИМАННЯ НИЗЬКОЩІЛЬНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

Низькощільні високотемпературні матеріали мають особливе значення в сучасній техніці, оскільки характеризуються високим рівнем експлуатаційних параметрів, в тому числі низькою щільністю і теплопровідністю, забезпечуючи можливість їх використання при високих температурах.

При створенні композиційних матеріалів з регульованою пористістю в матрицю з тугоплавких матеріалів вводяться пустотілі мікросфери. Тому найбільш вживаними є методи порошкової металургії, оскільки процес отримання таких матеріалів включає в себе стадії змішування, пресування і спікання. При отриманні таких матеріалів виникають труднощі, пов'язані зі значними відмінностями фізико-механічних характеристик, природою вихідних компонентів і складний характер їх взаємодії при спіканні.

Високопористі вуглеграфітові матеріали отримують пресуванням прес-порошків на основі коксів, сполучних і пороутворювачів з подальшим випалюванням та графітацією.

#### **1.1 Методи створення високопористих матеріалів**

Існує кілька способів надання матеріалам пористої структури. Так, для формування структури металевих піноматеріалів, а також при виготовленні вогнетривких керамічних пористих матеріалів використовують три методи [1]:

- а) введення і подальше видалення наповнювача;
- б) додавання до суспензій піноутворювачів або окремо приготовленої піни;

в) газоутворення з використанням хімічних реакцій.

Перший метод полягає в додаванні в металевий порошок твердих речовин, суспензій або розплаву органічних, а також неорганічних матеріалів (парафінові кульки, цукор, різні солі), що видаляються після формування заготовки випаровуванням, сублімацією, випалюванням, в результаті чого в металевій матриці залишаються численні рівномірно розподілені по її обсягу пори.

За другим методом змішують суспензію металевого порошку з піноутворювачем або з окремо приготованою піною, що отримують механічною обробкою водних розчинів деяких поверхнево-активних речовин.

Третій метод заснований на спіненні диспергованого в органічному середовищі розплаву або металевого порошку газом, що виділяється при хімічних реакціях взаємодії або розкладання наявних компонентів системи, а також добавок що спеціально вводяться. Утворення пористої структури при хімічному пороутворенні складається з декількох послідовних процесів, головними з яких можна вважати хімічну взаємодію компонентів системи з утворенням газових бульбашок, їх розширення, міграція в обсязі і фіксація пористої структури матеріалу.

За першим методом можна отримувати пористі матеріали з молібдену, вольфраму і карбиду вольфраму [2]. Відповідно до першого методу було отримано піноберилій [3]. Порошок берилію і порошок цинку змішується і спікається при температурі 1373 К. В процесі нагрівання цинк випаровується, а в результаті виходить піноберилій з щільністю  $0,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ .

Як пороутворювач також використовують хлористий натрій. До недоліків цього методу можна віднести не повне видалення солі при карбонізації, тому що пороутворювач що залишився потрібно видалити кип'ятінням вже готових заготовок [4].

Як пороутворювач використовують також бікарбонат амонію [5].

В роботі [6] досліджено вплив хлоридів калію і амонію на процес

пороутворення в робочих шарах газопроникних електродів.

Як пороутворювачі часто використовуються і метали, здатні випаровуватися при відносно невисоких температурах. Суміші порошків сплавів прокочують, отримані вироби нагрівають у вакуумі і метал-пороутворювач випаровується, утворюючи пори.

Другим способом отримують піноматеріали з заліза і міді [15]. Як піноутворювач використовують солі та інші органічні сполуки. Ці речовини змішують з водною суспензією порошків металів і їх оксидів. Після змішування піномаси заливають у форми і сушать. Висушені заготівлі спікають в атмосфері водню при температурі 1173 ... 1473 К. Пористість регулюють застосовуючи порошки різної зернистості і зміною складу піномаси.

Для отримання пористих металевих виробів застосовують газоподібні піноутворювачі кисень і азот [16]. Розплавлений метал переносять в підігрітій тигель, вводять газ або сплав, який містить гідриди титана і цирконію. В тиглі створюють невелике розрідження, що сприяє піноутворенню.

Більшу частину відомих в літературі і патентних джерелах способів отримання піноматеріалів можна віднести до третього методу - методу газоутворення з використанням хімічних реакцій.

Для отримання пінометалів методом газоутворення застосовують органічні сполуки і газотвірні реагенти з металевими порошками [17]. Суміш нагрівається і спінюється за рахунок газів, які утворюються при розкладанні газотвірного реагенту. В роботі [3] описується метод отримання піноберилія з використанням газоутворення. В роботі [18] описаний метод отримання пористих матеріалів відновлення металу сажею. Отримання складних карбідів з високою пористістю описано в роботі [19].

Перераховані методи створення високопористих матеріалів мають ряд недоліків. Метод введення та видалення наповнювача трудомісткий, отримані таким методом вироби мають більш високу відносну щільність і

меншу міцність, ніж вироби отримані пінометодом. Пінометод вимагає тривалого періоду сушки заготовок, до того ж отримання піни з металів щільністю вище  $5,7 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$  вельми складно.

Останнім часом найбільш перспективним методом пороутворення стає метод введення в матеріал порожнистих мікросфер.

Такі тонкостінні мікросфери знаходять застосування при розробці композиційних, теплозахисних і вогнетривких матеріалів. Введені мікросфери для отримання високопористої структури не повинні руйнуватися в процесі створення матеріалу. Мікросфери характеризуються малою щільністю, високою питомою міцністю на стиск, стійкістю до деформації, хорошою теплоізолюючу здатністю.

У літературі описані композиційні матеріали, в яких наповнювачами служать натрій-бор-силікатні мікросфери [16, 20]. Запропоновано склади композитів на сполучних зі смоли та інших з'єднань. Істотним чинником, що обмежує застосування скляних порожніх мікросфер і композитів на їх основі, є вплив високих температур.

Відомі композиційні матеріали на основі оксиду алюмінію, основна область їх застосування - високотемпературна ізоляція. Для цих цілей використовують композиційний матеріал, отриманий змішуванням зі сполучником порожніх алюмомагнезійських сфер з подальшим формуванням і випаленням утвореної маси при температурах 1673 ... 2073 К [21]

Великі потенційні можливості мають композиційні матеріали, отримані просоченням пористого каркаса з мікросфер рідкими матеріалами [22, 70-73]. Перспективні матеріали на основі вуглецевих мікросфер та пірону ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ ). Композиційний матеріал з вуглецевих сфер з щільністю  $3500 \text{ кг/м}^3$ , пористістю 51% і міцністю на стиск 1,4...5,4 МПа використовується як наповнювач для багатошарових панелей, які працюють в умовах деформації і підвищених температур. Великий інтерес представляють синтактичні піни (жорсткі матеріали, що складаються з порожнистих мікросфер, пов'язаних будь якою смолою або склом) наповнені вуглецевими мікросферами. Для

високотемпературної ізоляції використовують карбонізовані при 1273 К матеріали на основі вуглецевих мікросфер фенольної або епоксидної смоли з щільністю 1900 ... 2300 кг/м<sup>3</sup> [23, 74-77].

Найбільш доцільним методом виготовлення таких матеріалів, з огляду на необхідність змішування і подальшого зв'язування компонентів композиційного матеріалу, є порошкова металургія.

Введені для отримання високої пористості пустотілі мікросфери не повинні бути зруйновані в процесі виготовлення матеріалу, що може бути забезпечено застосуванням твердофазного спікання, тобто спікання при температурах нижче температур плавлення або розм'якшення компонентів.

Одним з поширених методів виготовлення високопористих матеріалів є введення і подальша карбонізація добавок [24]. У одержуваних цим способом матеріалах пористість (в основному відкрита) становить 55...60%. Як карбонізуючі добавки використовують переважно малозольні поліфракційні органічні речовини: порошкоподібну деревину (деревне борошно, тирса, солома, пробка і т.п.), вуглеводні (сахароза), а також нафтовий кокс і гранульовані полістиролові кульки. При карбонізації добавки утворюють вуглецевий залишок.

На формування структури високопористих вуглеграфітових матеріалів основний вплив роблять вміст і гранулометричний склад пороутворювача і частково його хімічна природа, розмір вузьких фракцій і форма частинок наповнювача і умови його попередньої термічної обробки, співвідношення «наповнювач : зв'язуюче», а так само вид зв'язуючого, спосіб формування заготовки і технологічні параметри процесу [25, 26].

Певна роль в процесах формування структури належить способам гомогенізації маси, а також умовами термічної обробки заготовок [27].

До числа основних факторів, що впливають на формування пористої структури в вуглецевих матеріалах, відносять:

- співвідношення між наповнювачем і зв'язуючим в прес-порошку;
- природу наповнювача і зв'язуючого;

- розподіл зв'язуючого між частинками при змішуванні і пресуванні;
- гранулометричний склад наповнювача;
- тиск пресування;
- вид і кількість пороутворюючих добавок;
- температуру і тривалість випалу;
- наявність додаткових просочень з подальшим випалюванням;
- температуру графітації.

Розміри пор в графіті можна змінювати за рахунок форми і розмірів пороутворюючих добавок при однаковому процентному співвідношенні їх в шихті. При цьому вдається отримати матеріали з однаковою сумарною пористістю, але з різними розмірами пор.

Оптимальну пористу структуру вуглецевих матеріалів, призначених для Силіціювання, отримують, використовуючи метод пресування графітованого порошку в якості наповнювача і пульвербакеліт в якості зв'язуючого.

Можливі кілька характерних випадків утворення пористої структури пресованих вуглецевих матеріалів.

У разі, коли весь матеріал схильний до термічного розкладання, слід очікувати утворення порівняно однорідної дрібнопористої структури з одним максимумом на диференціальній структурній кривій розподілу обсягу пор по еквівалентним радіусів, що характеризує переважна кількість пор в матеріалі.

Для отримання штучного графіту застосовують різні за своєю природою наповнювач і зв'язуючі. В якості наповнювача використовують нафтовій піролізний кокс (непрожарений і прожарений), пековий кокс, природний лускатий графіт і подрібнений графіт. Результати досліджень цих наповнювачів при введенні їх у пресмасу представлені в таблиці 1.1. В якості сполучного для всіх видів вуглецевих матеріалів застосовують смоли або пеки з різною температурою розм'якшення [28].

Сумарна пористість зразків [23]

Наповнювач	Щільність, кг/м <sup>3</sup>		Об'єм пор, см <sup>3</sup> /г (%)
	уявна	істина	
Нафтовий піролізний кокс непрожарений	1230	1840	203(25,0)
	1270	1850	217(27,5)
Пековий кокс непрожарений	1180	1970	325(38,5)
	1200	1930	291(34,9)
Піровуглець подрібнений	1230	2010	277(34,1)
Природний графіт	1330	2200	287(38,1)

Для отримання високопористих вуглеграфітових матеріалів з рівномірно розподіленою структурою пір застосовують метод ізостатичного пресування, а в якості сполучного використовують піровуглець [29]. За описаними технологічними схемами отримують матеріали з пористістю 25 ... 35%.

До основних методів підвищення пористості відносяться [25] зміна кількості або якості зв'язуючого, введення пороутворюючих речовин, застосування наповнювача вузьких фракцій гранулометричного складу.

Можливості першого способу, що полягає в збільшенні вмісту зв'язуючого в пресмасі або зниженні виходу коксового залишку з пеку шляхом розведення його смолами або маслами, обмежені. При цьому способі можна отримати високопористі вуглеграфітові матеріали із заданим характером пористої структури, а зменшення виходу коксового залишку викликає зниження показників міцності матеріалів. Тому даний спосіб збільшення пористості не знайшов застосування в технології виробництва високопористих вуглеграфітових матеріалів. Сутність другого способу

полягає у введенні в масу (шихту, преспорошок) пороутворювачів, в якості яких використовують органічні або мінеральні речовини, що розкладаються при термічній обробці заготовок, що призводить до утворення в матеріалах додаткової відкритої пористості. Введенням заданої кількості пороутворювача регулюють пористість, а його частинками певного гранулометричного складу впливають до деякої міри на розмір переважаючих в матеріалі пір. Третій спосіб заснований на використанні наповнювача вузьких фракцій гранулометричного складу і є основним у виробництві високопористих вуглеграфітових матеріалів фірмами США і Англії [30, 31].

## **1.2 Матеріали на основі порожнистих і вуглецевих мікросфер**

Матеріали, отримані із застосуванням мікросфер, характеризуються не тільки малою щільністю, але також рядом інших цінних властивостей: високою питомою міцністю на стиск, стійкістю до деформації, хорошу теплоізолюючу здатністю [32, 33].

Серед матеріалів, одержуваних на основі мікросфер, можна виділити дві основні групи:

1) матеріали, в яких мікросфери застосовують як наповнювач, рівномірно розподіленого в матриці зі зв'язуючого компонента [34] (в такій структурі велика частина пористості закрита і величина її зазвичай не перевищує 60%);

2) матеріали, отримані спіканням (або склеюванням) мікросфер [35] (більш нечисленна група, структура таких матеріалів є каркас, силові елементи якого представлені мікросферами і перемичками між ними).

Для виготовлення цих матеріалів в основному використовуються мікросфери поліфракційного складу. Однак дослідження, проведені з щільними сферичними частинками, показали, що управління фракційним складом, а отже, і структурою матеріалу, дозволяє регулювати ряд



термомеханічних параметрів, такі як міцність, пористість, терmostійкість і ін. Зміна геометричних параметрів мікросфер (розмірів, товщини стінок), а також кількості зв'язки, формує перемички, розширює можливість регулювання міцності і теплофізичних властивостей матеріалів [36].

До першої групи можна віднести композиційні теплозахисні матеріали з організованою пористістю, отримані методами порошкової металургії [37, 78-82] В якості матриці використовують порошкоподібні борид і карбіди перехідних металів, а в якості пороутворювачів пустотілі мікросфери вуглецю, оксиду алюмінію і натрій-бор-сілікатного скла. Введення пустотілих мікросфер дозволяє отримати композиційні матеріали з пористістю від 25 до 50% і міцністю 40...50 МПа.

В роботі [37, 74, 81] запропоновані способи виробництва композиційних пористих матеріалів з введенням порожнистих мікросфер ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , вуглецевих) в безперервну металеву матрицю. В якості матриці використовували алюміній або алюмінієві і магнієві сплави. Також відомий пористий матеріал, виготовлений на основі суміші пустотілих корундових гранул як наповнювача, тонкомолотого технічного глинозему і ортофосфорної кислоти [38]. Матеріал має пористу структуру з щільністю  $0,99 \text{ г/см}^3$ , межа міцності на стиск становить 5,8 МПа.

До другої групи відноситься матеріал, описаний в роботі [35] для виготовлення якого використовували мікробалони зі скла, в якості зв'язки, що формує перемички між частинками, брали хром-алюмофосфатне зв'язуюче (9,08%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 4,64%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 37,04%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Вибір такої зв'язки дозволив при незмінності форми мікробалона регулювати середній розмір перемички, а отже, і механічні властивості матеріалу. Залежно від кількості зв'язки щільність матеріалу змінюється від 250 до  $400 \text{ кг/м}^3$ , при цьому міцність підвищується від 2,5 до 5,5 МПа.

Матеріал з мікросфер має практично ідеальні розміри структури, ніж традиційний матеріал зернистого будови. В роботі [36] наведено більш точний аналіз залежності міцності матеріалу з щільних мікросфер від

особливостей його будови.

Межа міцності матеріалу з мікросфер визначається середнім напруженням в перерізі перемичок між мікросферами (число мікросфер на одиницю площі, число перемичок, що руйнуються і площа їх руйнування).

У більшості випадків пористі металокерамічні матеріали в спеченому стані не мають досконалих контактів.

Високопористі матеріали дуже чутливі до термічних ударів, що пояснюється їх низькою теплопровідністю і малою міцністю. До того ж у виробів з високовогнетривких оксидів відносно високі значення коефіцієнта термічного розширення, що також несприятливо позначається на термостійкості.

Незважаючи на велику кількість випущених мікросфер з оксидів, вуглецю, металів і тугоплавких сполук найбільш поширені високотемпературні матеріали з використанням скляних порожніх мікросфер, а так само мікросфер на основі оксиду алюмінію і вуглецю.

До високопористих вуглецевих матеріалів слід також віднести пенококси на основі вуглецевих мікросфер (синтактичні піни), вуглецеві матеріали на основі волокон, пресовані сажі, пористий піровуглець і матеріали, пов'язані з ними, спучений, або вермікулярний, графіт, пористий скловуглець.

Для отримання пенококсів на основі вуглецевих мікросфер в термореактивні смоли вводять пустотілі вуглецеві мікросфери пеку [39], фенольних [33], алкідних і епоксидних смол, казеїну, целюлози, поліефірів, поліамідів і ін.

При отриманні високопористих матеріалів на основі вуглецевих мікросфер останні диспергують в рідкі смоли або змішують з твердим зв'язуючим. В якості зв'язуючих використовують фенольні, поліуретанові, епоксидні, фурфуролові, алкідні, силіконові, поліефірні ненасичені смоли, рідке скло, силікагель, глину, а також целюлозу, аміді, полівініловий спирт, поліакрилонітрил і т. д. З огляду на низьку міцність вуглецевих мікросфер на

розчавлювання і стирання для їх збереження і поліпшення формування виробів зв'язуюче зазвичай розчиняють. Суміш мікросфер зі сполучною завантажують в форму і пресують під невеликим тиском. Форму нагрівають до 413...493 К за 1...120 хв, при цьому видаляється розчинник і полімеризується сполучна. Термічну обробку ведуть в інертному середовищі при температурах вище 1073 К.

Матеріали на основі вуглецевих мікросфер характеризуються малою теплопровідністю (особливо при низьких температурах) в поєднанні з низькою удаваною щільністю і високою міцністю при стисканні.

Необхідно відзначити, що обробка матеріалів на основі мікросфер з удаваною щільністю в межах 450...800 кг/м<sup>3</sup> при температурах 2473...2873 К знижує їх межу міцності при стисненні на 20...40% у порівнянні з карбонізованими при 1173...1373 К [47,48 ,83]. Крім того, якщо для пенококсів характерне різке збільшення теплопровідності з ростом удаваної щільності, то для матеріалів на основі мікросфер ця залежність виражена значно слабкіше (особливо при низьких температурах) [40].

Матеріали на основі вуглецевих мікросфер використовують в глибоководних, заглибних плаваючих пристроях; в якості звуко- і теплоізоляції при низьких і високих температурах, наприклад, в рефрижераторах, ядерних реакторах, вакуумних печах [41]; в якості вогнетривких матеріалів; фільтрів для рідин і газів; мембран; адсорбційних і футерувальних пластин для хімічних реакторів і т.д. Мікросфери на основі фенолоформальдегідної і карбамідних смол застосовуються для створення захисного шару поверхні нафти з метою запобігання її випаровування в нафтосховищах, а вуглецеві мікросфери на їх основі використовують, наприклад, для гасіння полум'я металів що палають [42]. Вихідні мікросфери вводять в бурові розчини при бурінні свердловин, для отримання високоміцних пінопластів, що використовують у якості плавучих засобів і полегшених конструкційних матеріалів [33].

Великий інтерес для використання в різних галузях техніки

(облицювання хімічних реакторів, теплоізоляція в пристроях, що працюють при високих температурах, гнучкі струмопідводи, армовані провідники, терморадіаційні екрани, прокладки ущільнювачі для роботи в агресивних середовищах при високих температурах і тисках і т. д.) представляє вермикулярний графіт.

Безсумнівний інтерес як матеріал для фільтрування високоагресивних середовищ, електродів, нагрівачів, носіїв каталізаторів і ін. Представляє високопористий скловуглець [43]. Вироби з цього матеріалу отримують заливанням суміші, що полімеризується, в ємність відповідної форми і розмірів (з урахуванням усадки при термічній обробці), заповненої частками водорозчинної солі (КС1) заданого гранулометричного складу як пороутворювача. Для цього використовують, наприклад, смолу, отриману поліконденсацією фурфуролу з фенолом у присутності кислотного каталізатора. Після часткової поліконденсації при 323...353 К і відмивання солі (пороутворювач) заготовку сушать. Для остаточного затвердіння заготовку витримують протягом тижня при 453...473 К. Потім заготовку карбонізують в інертному середовищі при 1473 К. Отриманий таким методом матеріал мав  $\rho_k = 340 \text{ кг/м}^3$ , розмір пор  $r = 250 \text{ мкм}$ . Регулюючи тиск формування, ці показники можна змінювати в широких межах. Так, при збільшенні тиску від 9,8 до 39,2 і 78,5 МПа  $\rho_k$  зростає від 520 до 800 і 1000  $\text{кг/м}^3$ , пористість знижується з 73 до 56 і 45%, а максимальний розмір пор - з 10 до 4, 5 і 2,8 мкм відповідно. Основні характеристики пористого скловуглецю (температура обробки 1473 К) наведені в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2

## Фізичні властивості пористого скловуглецю [43]

Зразок	Щільність, кг/м <sup>3</sup>		Пористість %	Твердість по Шору	Міцність при вигині, МПа	Питомий електроопір, 10 <sup>6</sup> Ом·м	Теплопровідність, Вт/(м·К)	Коефіцієнт теплового розширення, 10 <sup>-6</sup> 1/К
	$\rho_k$	$\rho_u$						
РС- 1	188	1744	89,4	-	0,53	4800	1,21	1,16
РС- 2	481	1585	69,6	3,0	3,04	580	1,51	1,25
РС- 3	646	1627	60,3	11,0	15,8	225	1,78	2,30
РС- 4	921	1716	47,6	6,0	18,8	165	1,92	2,81

### 1.3 Технологічні методи отримання пористих вуглецевих композиційних матеріалів з пороутворювачами

#### 1.3.1 Добавки, що карбонізуються

При отриманні пористих матеріалів введенням і подальшим видаленням наповнювача використовуються переважно малозольні поліфракційні органічні речовини, такі як: парафінові кульки, різні солі, порошкоподібна деревина, сахароза, крохмаль, нафтовий кокс, гранульовані полістиролові кульки [24]. У процесі карбонізації добавки спочатку утворюють вуглецевий залишок, який на першому етапі забезпечує деяку міцність матеріалу. Пробку і тирсу використовують при виготовленні теплоізоляційних шамоту і високоглиноземистих вогнетривів. При цьому пористість досягає 65...81 %. З суміші невипаленого технічного глинозему і деревної тирси отримують корундові легковагові вироби щільністю 1200...1300 кг/м<sup>3</sup>. Зменшення щільності досягають введенням у вихідну масу поверхнево активних добавок що залучають повітря, що створюють додаткову порцію маси в процесі її приготування в змішувачі [32].

Вигоряючі добавки вводять або в суху суміш, або в шлікер. При виготовленні деяких високопористих оксидів методом шлікерного лиття в якості рідкої зв'язки шлікера використовують епоксидну смолу, а органічним з'єднанням що видаляється є цукор.

Часто в якості добавки використовується полістирол у вигляді гранульованих кульок, стружки або шматочків спученого пінополістиролу. Випал викликає карбонізацію і видалення кульок полістиролу і утворення пор. Для отримання пористої кераміки використовується поліетилен.

Недоліком методу з використанням добавок що карбонізуються є неможливість здійснення рівномірного розподілу зерен добавки в шихті, а, отже, нерівномірність розподілу пор, утворення тріщин і знижена міцність.

### 1.3.2 Матеріали на основі спінених полімерів

Для виробництва високопористих вуглецевих матеріалів на основі спінених полімерів - пенококсів - використовують пінопласти (газонаповнені пористі матеріали з ізольованими порами-бульбашками) і поропласти (спінені матеріали з відкритими порами-порожжинами). Піно-і поро-пласти отримують з синтетичних смол з використанням пороутворювачів (газоутворювачів).

В якості основи використовують фенолоформальдегідні, фенолофурфурол-формальдегідні, мочовіноформальдегідні, кремнійорганічні (силіконові), епоксидні, поліуретанові смоли, полістирол, полівінілхлорид, ацетат целюлози, поліетилен та інші полімерні матеріали [33, 34]. В якості пороутворювачів служать різні речовини органічного та неорганічного походження, наприклад карбонат амонію, бікарбонат натрію, діазоамінобензол.

Для виробництва пенококсів використовують головним чином пінопласти марки ФФ на основі фенолоформальдегідної смоли і марки ФК на основі продуктів суміщення фенолоформальдегідної смоли з нітрильним каучуком марки СКН-40.

Пінопласт ФФ отримують спільним подрібненням і змішуванням в шаровому млині протягом 2 годин попередньо підсушених порошків смоли, її затверджувача (уротропін - 20% від маси смоли) і пороутворювача.

При зазначених кількісних співвідношеннях вихідних компонентів виходять матеріали з щільністю від 1900...2300кг/м<sup>3</sup>. Для отримання більш щільних плит з пінопласту знижують частку пороутворювача у вихідній композиції або підпресовують матеріал що спінюється в формі. Для отримання більш легковажних плит з більш рівномірною пористою структурою, в вихідну композицію вводять пластифікатори (висококиплячі складні ефіри) [34].

Необхідно відзначити, що пінопласти, одержувані безпресовим способом, відрізняються значною неоднорідністю пористої структури і щільності.

Карбонізацією піноматеріалів в промислових печах отримують пінококск ВК-900 і ВК-20-900. Процес ведуть в захисному середовищі (вуглецева засипка). При необхідності пінококсокси обробляють при більш високих температурах (до 2873 К), але така обробка погіршує механічні властивості матеріалу і тому у виробництві не прийнята. Результати робіт [34, 35] показали, що полімери з ланцюжків макромолекул без поперечних зв'язків або з невеликим їх числом при піролізі практично повністю деструктуються, даючи невеликий коксовий залишок, а полімери з просторовою будовою макромолекул (сітчастої структурою), що відрізняють жорсткою структурою, з великим числом поперечних зв'язків (пенофенопласт, кремнійорганічні піни і модифікації), дають досить високий вихід коксового залишку - 55% (мас.), перетворюючись в пінококсокси.

Було показано, що введення вуглецевих наповнювачів (сажа, порошки коксів, графіту) [44] в вихідну сировину дещо знижує усадку, яка в умовах рівномірного обігріву при піролізі однакова у всіх напрямках. При цьому усадка матеріалу спостерігається при його обробці і залежить від деструкції полімеру і від рекристалізації вуглецю коксового залишку. Основна втрата

маси відбувається до температур коксування (973 К).

Введення в композиції високодисперсного штучного графіту істотно не впливає на формування кристалічної структури піноматеріалів при їх термічній обробці, і речовина що додається практично не змінює ступінь графітації [35]. Природний графіт, введений в поліфурфуріловий спирт або фенольну смолу або їх суміші, надавав каталітичний вплив на процес упорядкування кристалічної структури монолітного матеріалу (скловуглецю). Аналогічну дію надавали домішки металів кобальту, нікелю, заліза, що вводяться в вихідний пінополіуретан.

Високотемпературна обробка істотно змінює і фізико-механічні властивості піноматеріалів, погіршуючи їх міцності, теплофізичні і електроізоляційні властивості. Обробка пінококсів при 2373 ... 2773 К призводить до їх знеміцнення (матеріал втрачає жорсткість і стає м'яким, «податливим»).

Через низьку міцності пінококси не можуть застосовуватися в якості теплоізоляції в пристроях з відносно великими внутрішніми і зовнішніми механічними впливами, що також піддаються значних ударних навантажень, тертя і т.д. Для надання пінококсам більшої зносостійкості і збільшення їх міцності використовують осадження піровуглецю з газової фази, що збільшує і хімічну стійкість матеріалу. Для цього ж на зовнішню поверхню виробів наносять термопластичні або термореактивні смоли або їх суміші з тонкоподрібненим вуглецевими матеріалами (сажа, кокс, графіт) з наступним сушінням і карбонізацією утвореної кірки. Цю операцію іноді поєднують з термічною обробкою в атмосфері вуглеводневих газів

Для підвищення міцності пінококсіву вихідні полімерні композиції вводять порошки графіту, металів, оксидів, карбідів або блоки просочують суспензією вогнетривкого матеріалу з наступним сушінням і термічною обробкою. Однак введення зростаючих кількостей зазначених речовин - наповнювачів - призводить до зростання розміру переважаючих пір і появи окремих великих пор-раковин діаметром до 5...8 мм.



У той же час, введення в вихідну смолу різних наповнювачів все ж не дозволяє отримувати піноматеріали підвищеної міцності при високих температурах. Для отримання піноматеріалів, міцних при високих температурах, запропоновано [36] просочувати пінококс у вакуумній печі при 2073...2273 К сумішшю кремнію і бору. Для збереження вихідної структури пінококсу в системі бор-кремній-вуглець частка перших двох елементів повинна становити менше 30% від маси вуглецю. Щільність композиції регулюється як щільністю пінококсу, так і ступенем просочення, з ростом якої концентрація бору і кремнію зростає, а вуглецю - падає.

Таким чином, просочення пінококса системою кремній-бор дозволяє отримувати матеріал з низькими значеннями щільності, досить високою міцністю і хімічною стійкістю в окислювальних середовищах при нормальній і підвищеній температурах. Матеріал може використовуватися в якості теплоізоляції і для фільтрування агресивних середовищ при високих температурах [36].

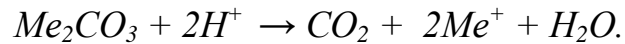
До категорії високопористих вуглецевих матеріалів слід так само віднести матеріали на основі сажі (з великим її змістом) з використанням в якості зв'язуючого різних полімерних смол. Ці матеріали характеризуються вузьким спектром розподілу пор і достатньою для промислового їх застосування міцністю [37].

Для фільтрів, аераторів, вогнеперепинювачів можна використовувати матеріали з регульованою пористою структурою. Ці матеріали отримують на основі частинок графіту заданого гранулометричного складу, попередньо покритих шаром піровуглецю і пов'язаних в компактне тіло піровуглецем [38].

Найбільш поширені способи отримання низькощільних матеріалів, в яких пори створюються газами, що виникають при хімічних реакціях компонентів шихти. Для спучування керамічної суспензії використовуються різні хімічні реакції, що супроводжуються виділенням газоподібних продуктів: термічний розклад карбонатів, взаємодія між карбонатами і

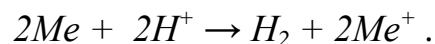
кислотами з виділенням вуглекислого газу, між металами і кислотами або основами з виділенням водню, а також між органічними сполуками.

У реакціях між карбонатами і кислотами в якості газоутворювачів застосовують карбонати кальцію, магнію, стронцію, барію, літію, заліза і амонію. При реакції карбонату з кислотою виділяється вуглекислий газ:



Використання реакції термічного розкладання карбонатів дозволяє отримати пінокерамічні вироби з пористістю до 60%. З суміші тонко подрібнених порошків  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  і карбонату (наприклад,  $Li_2CO_3$  або  $Na_2CO_3$ ) отримують водний шлікер і з нього відливають деталі. При попередньому випалюванні до температури 1273 К карбонати повністю розкладаються з утворенням  $CO_2$ , який створює рівномірно розподілені дрібні осередки [39]. Після механічної обробки виріб піддають остаточного випалу при 1573 ... 1773 К.

Різноманітні способи, пов'язані з утворенням пін при реакціях з виділенням водню при використанні в якості газоутворювача пероксиду водню. Використовуються також методи, засновані на взаємодії металів з кислотами або лугами з виділенням водню по реакції:



Широко застосовується метод пороутворення в результаті виділення водню при взаємодії алюмінію з кислотами і лугами. Наприклад, для виготовлення пінооксидів  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $MgO$  використовуються реакції між алюмінієвим порошком і  $NH_4OH$ . При виготовленні високовогнетривких легковаговиків методом спучування в результаті взаємодії  $Ca(OH)_2$  з алюмінієвою пудрою в тонко подрібнений порошок  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$  вводять вапняне молоко і гіпс в якості стабілізатора [45].

Поряд з основами використовують також суміші алюмінієвої пудри з кислотами - соляної, сірчаної, азотної і фосфорної при взаємодіях у всіх випадках виділяється водень, що утворює бульбашки. Як стабілізатор використовують крохмаль, кров'яне борошно, яєчну клейковину і ін. [45].

Для виготовлення фосфатних пінопластів застосовують шихту, що містить оксидний наповнювач фосфатне зв'язуюче і спінювач.

В якості зв'язки при отриманні піноматеріалів з використанням органічних сполук вводять термореактивні смоли або водні розчини органічних речовин. Такий метод газоутворення застосовується при виготовленні пінокорунду.

Пористі матеріали завдяки своєрідній структурі мають специфічні структурно-залежні властивості, що різко відрізняються (в ряді випадків на порядок і більше) від властивостей відповідних за хімічним складом компактних матеріалів. Зазвичай в пористих матеріалах переважає відкрита пористість, лише в кераміці, отриманої газовими методами, є в наявності замкнута пористість, точніше пустотність (газові осередки, ізольовані повністю спеченого оболонками). Важлива властивість пористих матеріалів - механічна міцність - залежить від пористості виробів і, мабуть, в ще більшому ступені від їх будови. З ростом пористості міцність різко знижується.

### 1.3.3 Пористі вуглецеві матеріали з пороутворювачами

Загальна технологічна схема отримання вуглецевих пористих матеріалів з пороутворювачами представлена на рисунку 1.1 [28].

У перших роботах по вивченню і підбору пороутворювачів для виробництва високопористих вуглеграфітових матеріалів були досліджені деревна тирса і борошно, пісок, лігнін, хлорид амонію та натрію [46, 47]. Кращі результати були отримані із застосуванням  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Характер пористості і інші показники зразків, отриманих з використанням  $\text{NH}_4\text{Cl}$  як пороутворювача, досліджені в роботі [47]. З аналізу даних [47] випливає, що

зі збільшенням вмісту пороутворювача ростуть пористість, середній діаметр пор і водопроникність, а коефіцієнт звивистості пір і їх середнє число на одиницю поверхні матеріалу зменшуються.

Результати досліджень від пошуку оптимальної технології отримання високопористих матеріалів з використанням пороутворювачів до випуску промислової продукції частково узагальнені в роботі [46], де найбільш повно

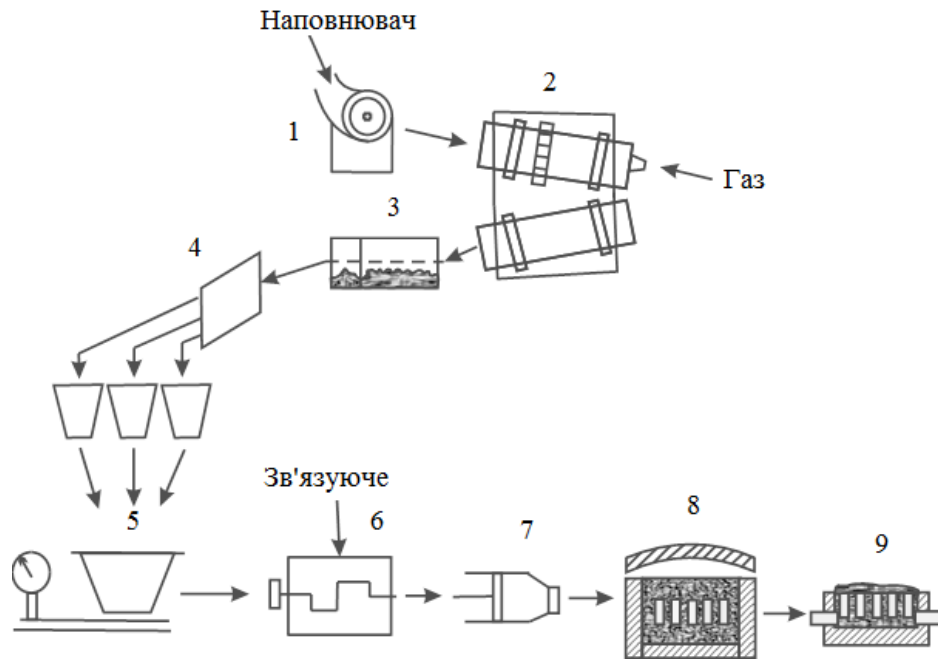


Рис. 1.1. Технологічна схема виробництва вуглеграфітових матеріалів: 1 - дроблення; 2 – прожарення; 3 - подрібнення; 4 - розсівання; 5 - дозування; 6 - зміщення; 7 - пресування; 8 - випалення; 9 – графітація

розглянуто спосіб введення в шихту пороутворювача. Автори отримали пряму залежність загальної пористості матеріалів від вмісту пороутворювача. Однак при великому вмісті пороутворювача, зокрема лігніну і деревної муки, спостерігається відхилення від цієї залежності. Це обумовлено тим, що при термообробці такі пороутворювачі повністю не розкладаються, а дають коксовий залишок, який знижує загальну пористість матеріалів. Це передбачав Е. Ф. Чалих [28], аналізуючи можливості застосування коркового борошна і тонкоподрібнених деревної тирси для виробництва високопористих вуглецевих матеріалів.

У загальному випадку, якщо пороутворювач при термічній обробці видаляється повністю, то пористість матеріалу не залежить від його хімічної природи і вибір його обумовлений технологічністю і економічними показниками. Під технологічністю розуміється можливість отримання частинок заданого гранулометричного складу без подальшої їх агрегації, виключення додаткових операцій, наприклад сушіння, а також нетоксичність і інертність по відношенню до матеріалу обладнання (сіток).

Істотне значення при виборі пороутворювача має і розбіжність температурних інтервалів максимального газовиділення зв'язуючого і пороутворювача. Так, амонійні солі, хлорид заліза, полістирол розкладаються в інтервалі 573...673 К, а вироби, що обпалюються, при цих температурах знаходяться в розм'якшеному стані (максимальне виділення летючих, наприклад, для холоднопресованих матеріалів спостерігається при 698...723 К. Нарешті, для вибору пороутворювача має значення його вартість і доступність. Найбільш повно цим вимогам відповідає NaCl. Його недолік - при випалюванні NaCl вдається лише частково тому для отримання пористого обпаленого матеріалу необхідно видаляти залишок пороутворювача кип'ятінням обпалених заготовок [48]. Якщо ж обпалені заготовки графітують, необхідність в цьому падає, так як NaCl при високих температурах ( $> 1723$  К) повністю розкладається.

Вважалося, що застосування NaCl як пороутворювача, що не змінює свого агрегатного стану при температурах розм'якшення заготовок (373...473 К), максимального газовиділення (673...753 К) і утворення коксу зі зв'язуючим (873...973 К), забезпечує отримання пористого вуглецевого матеріалу з заданим розміром пор [25, 28]. Однак пізніше було показано [49, 50], що прямий взаємозв'язок між розміром частинок NaCl і розміром пор (визначеним ртутною порометрією) відсутній. Введення невеликих кількостей 20% (мас.) NaCl збільшує відкриту пористість матеріалу, але практично не впливає на характер її розподілу за розмірами пор і на її максимальний радіус. Це положення пояснюється тим, що при термічній

обробці матеріалів з NaCl в якості пороутворювача, в них формується своєрідна пориста структура [50]. У тому місці зразка, де перебувала частка NaCl, після її видалення в результаті термічного розкладання залишається пора, форма і розмір якої приблизно відповідають частці пороутворювача. Та як при випалюванні в результаті карбонізації зв'язуючого пориста структура обпаленого матеріалу вже сформувалася, то продукти розкладання пороутворювача при більш високих температурах видаляються через систему пор, що утворилися раніше в результаті коксування зв'язуючого і представляють собою капіляри і пори-канали невеликого перерізу (2...5 мкм) [27, 51]. Цією готовою мережею розгалужених капілярів і з'єднуються пори, утворені частинками NaCl, між собою і поверхнею зразка. У таблиці 1.3 наведені фізико-механічні та технологічні характеристики деяких зразків пористих вуглецевих матеріалів, отриманих з використанням пороутворювача NaCl в залежності від його вмісту у вихідній композиції.

Таблиця 1.3

Вплив змісту і властивостей пороутворювача на технологічні характеристики високопористих вуглецевих матеріалів

Серія зразків	Вміст пороутворювача, % (мас)	Розмір часток пороутворювача, мм	Щільність $\times 10^3$ , кг/м <sup>3</sup>		Відкрита пористість, %	Об'єм пор, см <sup>3</sup> /г	Розмір пор, мкм	Питомий електроопір $10^6$ Ом·м
			$\rho_k$	$\rho_p$				
1	20	-0,5+0,0	1,285	2,205	41,6	0,225	7,96	30,30
		-0,07+0,05	1,278	2,205	42,1	0,182	5,02	26,90
2	23	-0,05+0,0	1,120	2,210	49,2	0,380	10,25	27,80
		-0,071+0,05	1,102	2,220	50,4	0,420	10,25	28,85
3	50	-0,05+0,0	0,785	2,233	64,6	0,789	12,62	73,30
		-0,071+0,05	0,794	2,230	64,2	0,763	15,89	63,50
4	50	-0,05+0,0	0,790	2,225	64,7	0,758	12,62	75,0
		-0,071+0,05	0,710	2,230	68,2	0,790	22,44	78,50

При збільшенні вмісту в прес-порошку NaCl понад 20% зростає відкрита пористість і розмір максимального діаметра пори, при цьому змінюється характер розподілу пор за розмірами.

На рисунку 1.2 та рисунку 1.3 представлені криві розподілу обсягу пір за розмірами для графіту МГ і графіту з пороутворювачем. Як видно з наведених залежностей збільшення вмісту пороутворювача розширює інтервал домінуючих пор з максимальним радіусом і знижує частку обсягу відкритих пор, що припадає на цей інтервал [51].

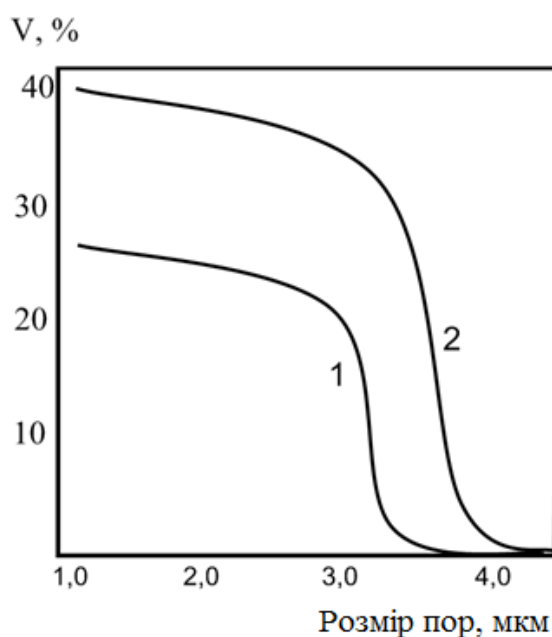


Рис. 1.2. Криві розподілу обсягу пор за розмірами для графіту МГ (1) та графіту з пороутворювачем (2)

Відомо [53], що міцність обпаленого матеріалу визначається міцністю матеріалу частинок наповнювача і міцністю їх спікання коксом сполучного.

При зростанні тиску пресування значення межі міцності при стисненні матеріалу частинок наповнювача високопористого матеріалу, спочатку підвищується за рахунок збільшення площі контакту між частинками і ущільненнями [50], а потім у міру виникнення і розвитку внутрічасткових тріщин і руйнування частинок наповнювача знижується. Причому ця

залежність носить екстремальний характер для матеріалів, отриманих з пороутворювачем і без нього [54, 84].

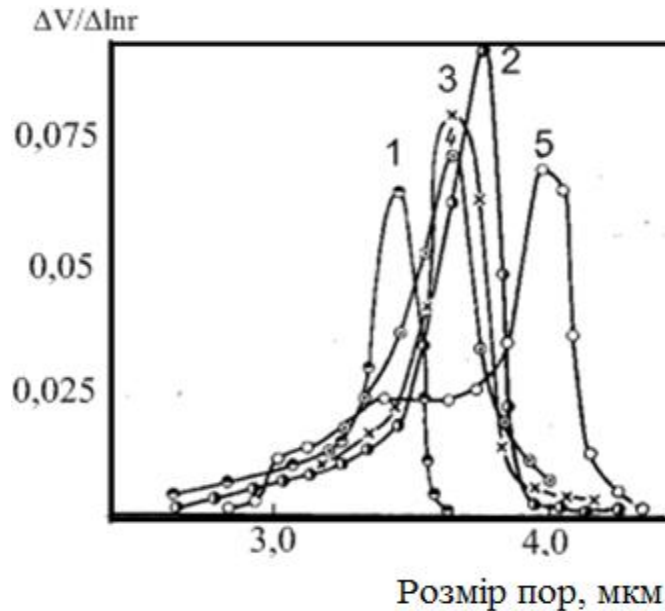


Рис. 1.3. Диференціальні криві розподілу обсягу пір за розмірами для пресованих зразків матеріалів при різному вмісті пороутворювача  $\text{NH}_4\text{Cl}$ : 1 - 5%, 2 - 10%, 3 - 15%, 4 - 20% , 5 – 25% (мас).  $P_{\text{пр}} = 9,8 \text{ МПа}$ ,  $t = 433 \text{ К}$

В основному технологія виробництва графіту ПГ-50 аналогічна описаній вище електродній технології, за винятком операцій з підготовки пороутворювача і змішування компонентів. Сировиною служать кокс нафтовий піролізної марки КНПС і пек електродної марки А, а в якості пороутворювача - технічний хлорид натрію. Хлорид натрію попередньо висушують, подрібнюють і розсіюють на задані фракції. Після дозування компоненти змішують і подрібнюють в шаровому млині. На вертикальних гідравлічних пресах в холодних прес-формах формують «зелені» заготовки ( $p_{\text{пр}} = 24,5 \dots 29,4 \text{ МПа}$ ) [1, 2]. Випал заготовок проводять в кільцевих газових печах протягом 360 ... 380 ч із середньою швидкістю підвищення температури під склепінням печі  $3,8 \text{ }^\circ\text{C/ч}$ , при цьому заготовки витримують 20 год при 1573 К. Далі обпалені заготовки направляють на графітацію (2473 ...



2873 К) для повного видалення пороутворювача.

Відомо [52, 53], що міцність обпаленого матеріалу визначається міцністю матеріалу частинок наповнювача і міцністю їх спікання коксом сполучного.

Для отримання графіту підвищеної чистоти заготовки в процесі графітації піддають газотермічній обробці [5, 6].

Застосовуючи деякі технологічні прийоми, можна змінювати певні властивості розглянутих матеріалів. Так, для створення матеріалів з тонкопористою однотипною структурою пороутворювач, попередньо подрібнений у вібромліні, змішували з іншими компонентами в шаровому млині, а для отримання матеріалів з підвищеною удаваною щільністю використовували спільне подрібнення і змішування всіх компонентів безпосередньо у вібромліні.

При зростанні тиску пресування значення межі міцності при стисненні матеріалу частинок наповнювача, високопористого матеріалу спочатку підвищується за рахунок збільшення площі контакту між частинками і ущільненості [50], а потім у міру виникнення і розвитку внутрічасткових тріщин і руйнування частинок наповнювача знижується.

#### **1.4 Отримання пористих матеріалів висадкою з водних суспензій**

Необхідність виготовляти пористі вироби з непластичних матеріалів привела до розробки цілого ряду методів формування штучних матеріалів [34]. Найбільш поширені наступні методи непластичної технології:

- 1) лиття з водних суспензій в гіпсові форми;
- 2) пресування порошкоподібних мас в різних варіантах;
- 3) обточування заготовок, відпресованих з пластифікованих мас;
- 4) лиття під тиском пластифікованих гарячих шлікерів;
- 5) протяжка пластифікованих мас;
- 6) пресування при високих температурах в графітових формах.

Вибір того чи іншого методу залежить від вимог, висунутих до геометричній формі, розміру і точності відтворення поверхні і габариту виробів.

#### 1.4.1 Шлікерне лиття

Шлікерне лиття – це метод формування виробів однорідних концентрованих суспензій, тобто суспензій дрібних частинок порошоків в рідині. Основними способами шлікерного лиття є лиття в пористі форми.

При литті в пористі форми суспензія наливається в форму і витримується для утворення виробу, який формується завдяки капілярним силам всмоктування, яке обумовлює ток рідкої фази до стінок форми. Разом з рідиною рухаються і тверді частинки суспензії. Рідина вбирається в пори форми, тверді частинки упаковуються на її стінках.

Якісне формування заготовок може бути досягнуто тільки при хорошій текучості суспензії, його високою седиментаційною і агрегативній стійкості при високому вмісті твердої фази, хорошою заповнюваності форми.

Дисперсність частинок, розподілених в суспензії, визначає його стійкість, в'язкість і впливає на щільність одержуваних заготовок. Зі збільшенням дисперсності частинок відповідно до зростання їх питомої поверхні зростає здатність зв'язувати воду, і тому суспензії, що містять дисперсні (до 5...10 мкм, переважно 1...2 мкм) частинки, в більшості випадків мають більшу в'язкість, ніж суспензії з грубим порошком. Більш високу щільність забезпечують порошки сферичної форми з мінімальною пористістю частинок. Рідку фазу для приготування суспензії вибирають індивідуально, з забезпеченням малої в'язкості і хімічної інертності до твердих фаз суспензії.

Найбільш часто в якості рідкої фази суспензії використовують воду і парафін. Вода надає суспензії необхідну плинність, забезпечує гарне заповнення пористої форми і безперешкодну передачу суспензії по зливним траками.

#### 1.4.2 Лиття в пористі форми

Як матеріал для пористих форм використовують гіпс. Заготовки з більшості матеріалів після формування добре відділяються від гіпсових форм. У ряді випадків (формування порошків карбідів) на внутрішню поверхню гіпсової форми доводиться наносити адгезійну плівку з паперу, графіту, тальку, бентонітової глини, альгінатів натрію або амонію.

Приготування суспензії здійснюють одностадійним або двустадійним способами, а також способом граничного насичення з добавкою зернистого наповнювача. За одностадійним способом попередньо роздроблений матеріал піддають мокрому помолу. При двустадійним способом спочатку здійснюють сухий помел, а потім - мокрий з метою отримання суспензії. При цьому утворюється тверда фаза з меншою дисперсністю. В даному випадку шлікери мають велику вологість, а щільність і міцність одержуваних заготовок виявляються нижчими, ніж при одностадійному приготуванні шлікера. Прискорення операції сухого подрібнення при двустадійному способі здійснюють добавкою поверхнево-активних речовин (ПАР). Заготовки великої щільності отримують шляхом додавання до шлікеру на стадії перемішування крупнозернистих порошків; цей спосіб найбільш ефективний при формуванні великогабаритних і товстостінних виробів, так як забезпечує велику швидкість набору маси заготовки і малу їх усадку при сушінні.

При литті суспензію наливають в форму до повного її заповнення. Механізм формування полягає в направленому осадженні частинок суспензії на стінках форми під дією потоків рідини. В результаті вбирання рідини в пори матеріалу форми виникають сили, що переміщують і укладають частки на поверхні форми шаром рівномірної товщини.

Вироби сушать на повітрі, в сушильних шафах або сушарках на дерев'яних підставках. Щоб уникнути розтріскування температура сушки повинна підніматися повільно і рівномірно. Оптимальна температура сушки - 383...430 К. В сушильній приміщенні необхідно підтримувати достатню вологість. Випал або спікання заготовок здійснюють в печах по режимам, що

залежать від матеріалу заготовки.

Розглянутий метод спочатку застосовували для отримання виробів (тиглі, трубки, пластини, човники, випарники, чохли термопар, конструкційні деталі для сучасних двигунів і т.п.) з фаянсу, порцеляни,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $BeO$ ,  $ThO_2$  і ін. Тепер шлікерне формування застосовують і для отримання заготовок з порошоків карбідів, боридів, силіцидів і інших тугоплавких сполук, а також для отримання виробів з твердих сплавів, керметів, композитів.

Застосування шлікерного формування при створенні матеріалів, армованих дискретними волокнами, дозволяє розподілити волокна і порошок рівномірно за обсягом тіла. Цим забезпечується однорідність властивостей матеріалу. Отримано хороші результати на матеріалах з  $Al_2O_3$  і  $SiO_2$ , армованих волокнами ніхрому і корозійностійкої сталі. Видалення дисперсійного середовища з шлікеру можна здійснити, не вдаючись до її вбирання матеріалом форми. У цьому випадку проводять:

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

- шлікерне формування під тиском (близько декількох мегапаскалей) в роз'ємних формах зі стінками з пористого матеріалу (спечений скляний порошок, пластик), за якими знаходяться порожнини для відводу рідини, що видавлюється з шлікеру;

- виморожування рідини (наприклад, поміщаючи неадсорбуючу форму зі шлікером в ванну з суміші бензину і твердої вуглекислоти з температурою  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ ); заморожені заготовки після вилучення з форми поміщають у вакуумну камеру і висушують сублимацією.

### 1.4.3 Формування матеріалів, армованих дискретними волокнами

Прикладом такого формування є виробництво паперу, картону, штучної шкіри. Переважна кількість паперу виготовляють на папероробних машинах. При цьому, колони паперової маси орієнтуються переважно у напрямку її руху в машині, причому більшою мірою на нижній (гратчастій) стороні аркуша і в меншій - на верхній (лицьовій). Тому папір анізотропний в поздовжньому і поперечному напрямках, а також по товщині листа. Анізотропність посилюється тому, що проклеюючих речовин, наповнювачів і волокон малого розміру на гратчастої стороні паперу менше, ніж на лицьовій. Внаслідок односторонньої орієнтації волокон міцність паперу (опір розриву, зламу і ін.) в поздовжньому напрямку більше, а подовження при розриві менше [5].

Процес отримання паперу складається з декількох послідовних операцій. Приготування паперової маси - починається з розмелювання напівфабрикатів в воді. При цьому відбувається помел волокон зі зміною їх форми і розміру. Розмол проводять в апаратах періодичної (роли) і безперервної (конічні і дискові млини) дії. У розмолоту масу в певному співвідношенні вводять різні добавки, що підвищують фізичні та якісні характеристики. Після розмолу і введення різних добавок масу ретельно перемішують і очищають від домішок і вузликів. Потік очищеної маси з мірного бака подається в форматний ящик, який не має дна і розташований над нижньому конвеєром. Сітка в цей час нерухома. Під сіткою встановлений вакуумний відсмоктуючий ящик, відфільтрована вода і повітря з якого віддаляються вакуумним насосом. Волокна осідають на сітці і формують шар заданої товщини. Потім сітками попередньо ущільнений папір за допомогою валків подається в гідравлічний прес і віджимається між плитами до сухості приблизно 35%. У момент віджиму у виливній частини машини формується новий шар.

## 1.5 Застосування пористих вуглецевих матеріалів в якості теплоізоляційних матеріалів для високотемпературних вакуумних печей

Електровакуумні технології в останні роки є невід'ємною частиною сучасного машинобудування [55, 56]. Основні технології розроблені для:

- термовакuumної обробки і гарту газотурбінних лопаток газотурбінних авіаційних і газоперекачувальних двигунів;
- іонної цементації робочих поверхонь зубчастих коліс;
- отримання жаростійких сплавів методом спрямованої кристалізації;
- отримання твердосплавного інструменту.

В температурному інтервалі від 1773 до 1873 ° С здійснюються процеси спікання твердосплавної металокераміки. При такій робочій температурі молібденова екрано-вакуумна теплоізоляція має дуже обмежений час надійної експлуатації через викривлення екранів аж до їх взаємного торкання і руйнування.

Екрано-вакуумні печі з вуглецевими матеріалами застосовуються [57] і в інших технологічних процесах: термообробка і спікання сталей, титану та титанових сплавів при 1273...1573 К; спікання твердих сплавів і карбідосталей при 1623...1823 К; синтез порошків і спікання виробів з карбідів Si, Ti, Zr, W, B; нітридів Si, Al, боридів Ti, Zr; керметів різного складу при 1920...2473 К. В організаціях авіаційної промисловості освоєна вакуумно-плазмова технологія високих енергій, яка дозволяє алітувати, силіціювати, хромувати робочі поверхні лопаток сучасних газотурбінних двигунів [58, 85], що підвищує в кілька разів їх працездатність.

В даний час вакуумна термообробка в світовій практиці становить 20...25% загального обсягу оброблюваних деталей [59, 86]. Основні напрямки, що забезпечують підвищення якості процесів, що відбуваються в вакуумі полягають в наступному:

- зниження теплових втрат в процесі експлуатації;
- підвищення термінів служби теплоізоляції;

- підвищення економічної ефективності печей;

Одночасне вирішення цих завдань неможливе, але деякі з них можуть бути реалізовані в даний час, зокрема:

- зменшення витрат електроенергії печей може бути досягнуто за рахунок зниження теплових втрат при раціональному використанні багатошарової теплоізоляції;

- збільшення продуктивності печей може бути досягнуто, в першу чергу, при зменшенні часу охолодження печі з завантаженням.

Як випливає з даних [60], загальні теплові втрати при номінальній температурі печі становлять близько 32 кВт. Основну частину становлять втрати тепла через теплоізоляцію. Крім того, додаткові втрати відбуваються в струмопідводах, зазорах між елементами теплоізоляції, втрати через опори подової плити і т.п.

Результати узагальнення теплових параметрів 210 типів вакуумних печей опору з 11 країн показали [61, 87-89], що теплові втрати через теплоізоляцію складають приблизно 70% від загальних тепловтрат.

У високотемпературних печах, з робочою температурою до 3273 К, зазвичай застосовуються два види теплоізоляції. Екранна ізоляція застосовується в умовах променистого теплообміну. Матеріалами для такої ізоляції служать екрани з тугоплавких металів, таких як вольфрам, молібден, ніобій, тантал і різних оксидів тугоплавких металів. Другий вид теплоізоляції це ізоляція, що працює в умовах теплопередачі. Традиційно для такої ізоляції застосовуються різні види графітів, графітована повсть, сажі, пінококси.

В обох випадках найбільш низькотемпературна частина повинна забезпечувати прогрів в вакуумі при температурах 573...673 К для десорбції молекул повітря і парів води, які відкачуються вакуумними насосами [29, 57, 60].

Корпуси камер електровакуумних печей виконуються з водоохолоджуваних царг, відокремлюваних від робочого простору графітовим екраном і вуглецевої легковагій теплоізоляцією. Основними

типами вуглецевих теплоізоляційних матеріалів є:

- вуглецеві тканини і повсть, одержані високотемпературної обробкою (коксування, графітація) синтетичних полімерних матеріалів із початково заданою структурою тканини або повсті, в ряді випадків прошиті вуглецевою ниткою [62];

- вуглецеві пересипки, в тому числі сажові, отримані механічним диспергуванням вуглецевих матеріалів і застосовуються в конструкціях упакованими в мішки з графітової тканини [63];

- вуглецеві легковагі матеріали, отримані на основі порошкоподібних наповнювачів з використанням при карбонізації речовин-пороутворювачів [64];

- вуглець - вуглецеві конструкційні легковагі КМ, одержувані зв'язуванням в композицію вуглецевої матрицею з фенольних смол, кам'яновугільного пеку або піровуглецю диспергованих вуглецевих волокон [65, 66, 120].

Тільки остання група матеріалів має найкращу технологічність в складанні, розбиранні печей і при ремонті теплоізоляції.

Найбільш важливими параметрами перерахованих матеріалів є коефіцієнт теплопровідності, газовиділення, швидкість випаровування, питомий електроопір, взаємодія в контакті з матеріалами нагрівачів і струмопідводів.

Найбільш «древньої» теплоізоляцією можна вважати сажу, яка широко застосовувалася в різних галузях народного господарства [49]. Коефіцієнт теплопровідності в вакуумі одного з численних сортів – лампової сажі – представлений на рисунку 1.4.



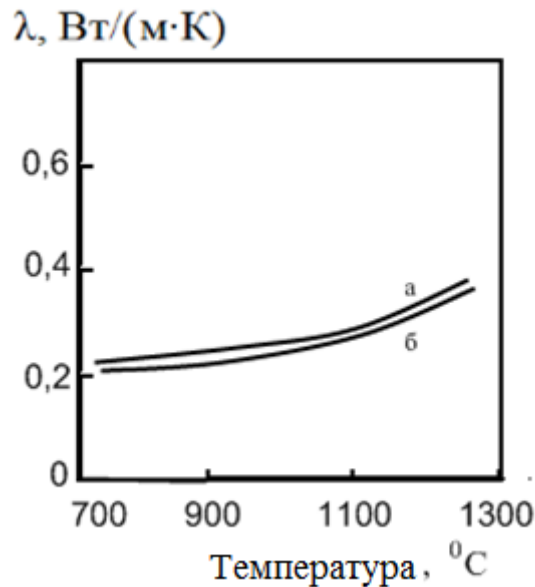


Рис. 1.4. Залежність коефіцієнта теплопровідності лампової сажі (а) і графітової повсті ВІН 38-300 (б) від температури

Незважаючи на порівняно низькі значення коефіцієнта теплопровідності, застосовувати сажу в вакуумних печах не рекомендується, оскільки вона може частково віддалятися вакуумними насосами при первісній відкачування, а також можлива її усадка, яка різко змінює теплові характеристики печі. Аналогічні значення коефіцієнта теплопровідності отримані для графітового повсті ВІН 38-300 з щільністю 20...60 кг/м<sup>3</sup>, що застосовується в вакуумних печах.

Наведені види теплоізоляційних матеріалів мають ряд недоліків. Одним з яких, є труднощі при виготовленні великогабаритних елементів ізоляції, необхідність використання жорстких каркасів при футеровці печей повстю або сажею, що оформлюють геометричну форму теплоізоляції.

У деяких конструкціях вакуумних печей використовується дисперсний графіт, коефіцієнт теплопровідності якого для різного гранулометричного складу представлений на рисунку 1.5.

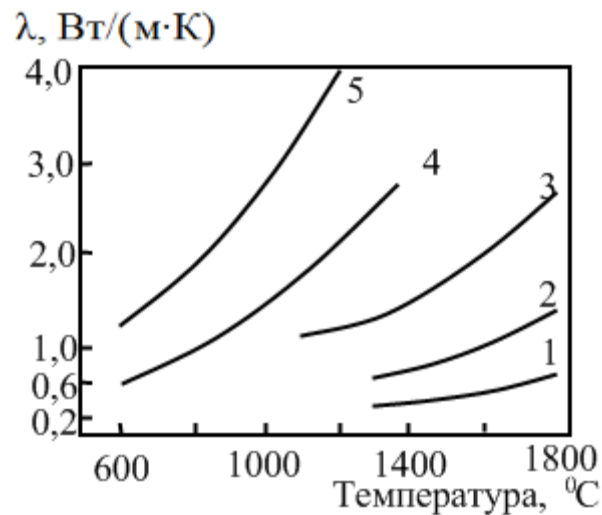


Рис. 1.5. Залежність коефіцієнта теплопровідності графітових засипок від температури

1 - розмір зерна 0,14 ... 0,2 мм; 2 - 0,28 ... 0,5 мм; 3 - 0,5 ... 1,0 мм; 4 - 1 ... 2,5 мм; 5 - 2 ... 4 мм

### 1.6 Характеристика волокнистих теплоізоляційних матеріалів з хаотичною структурою

Волокнисті теплоізоляційні матеріали являють собою окремий клас гетерогенних систем. Всі волокнисті матеріали штучного походження і тому їх можна вважати композиційними матеріалами.

Волокнисті системи з хаотичною структурою широко застосовуються в якості теплоізоляційних і конструкційних матеріалів. На основі рослинних, синтетичних і скляних волокон розроблені ефективні теплоізоляційні матеріали для низьких і помірних температур (232...723 К). При більш високих температурах використовується мінеральна вата, азбестове і базальтове волокно (до 1273 К), графітове волокно, повсть і дротова путанка з жаростійких металів - вольфраму, молібдену (до 2773 К).

В конструкційних матеріалах волокна виконують роль силового каркаса, що забезпечує високі властивості міцності і можливість деформацій в потрібному напрямку. Діаметр волокон і пасок змінюється в широких

межах від часток мікрометра до міліметрів.

В останні роки розроблені нові композиційні матеріали на основі плетених волокон з електропровідних матеріалів (тканини з ніхромом, тканини з графітізованої віскози), які використовуються в якості гнучких тепловиділяючих елементів. Гнучкі тепловиділяючі елементи застосовуються при розробці спеціальних теплозахисних видів одягу, взуття, термостатуючих пристроїв і нагрівачів.

Все різноманіття волокнистих матеріалів за характером структури можна розділити на три основні групи, а саме:

- матеріали з хаотичним розподілом волокон в обсязі (вати, повсті, пачоси та т. п.);
- композиційні матеріали з впорядкованим плоским розподілом волокон (тканини, мати, сітки, каркаси);
- композиційні матеріали, що представляють собою різні комбінації хаотичного й упорядкованого розташування шарів волокнистого матеріалу.

Процес перенесення тепла в волокнистих матеріалах з хаотичним розташуванням волокон в обсязі вивчається багатьма дослідниками з кінця XIX століття до наших днів.

Однак в літературі відсутні дані про регулювання рівномірного розподілу щільності за обсягом матеріалу. При прогнозуванні властивостей матеріалів з хаотичним розташуванням волокон користуються спрощеною моделлю структури представленої у вигляді поєднання пластин з чергуються різнорідних компонентів, орієнтованих паралельно і перпендикулярно потоку тепла. Ефективна теплопровідність такої моделі представлена у вигляді адитивної функції теплопровідності двох моделей - пакетів плоских пластин, частина яких орієнтована паралельно, а частина перпендикулярно напрямку потоку тепла.

## Висновки до розділу 1

1. Проведено аналіз існуючих технологій виробництва пористих вуглецевих композиційних матеріалів на основі вуглецевих волокон і вуглецевої матриці. Низькощільні вуглецеві матеріали являють великий клас матеріалів, що мають особливе значення в сучасній техніці. Вони мають високий рівень експлуатаційних і технологічних параметрів. Такі матеріали стійкі в окислювальному середовищі до 573 К, в інертному до 2773 К. Теплопровідність таких матеріалів в інтервалі температур від 293...2273 К становить 0,4...0,25 Вт/ м·К, коефіцієнт термічного лінійного розширення -  $4,5...5,0 \cdot 10^{-6}$  1/К.

2. Існуючі методи і технології не дозволяють в повній мірі регулювати рівномірний розподіл пористості, щільності і кінцеві властивості карбонізованих вуглецевих матеріалів. Звичайними методами, що застосовуються в технології вуглеграфітових матеріалів, не представляється можливим створення заданої пористості шляхом управління розмірами пір. Традиційні методи створення пористості вуглецевих матеріалів не технологічні, а її структура має наскрізний і нерегулярний характер.

3. З аналізу методів отримання пористих вуглецевих матеріалів виходить, що найменш дослідженими і відпрацьованими є методи отримання класу вуглецевих матеріалів з підвищеною пористістю на основі коротких вуглецевих волокон і полімерної матриці. У відомих роботах не вивчено вплив в'язкості на процеси седиментації частинок в процесі зливу суспензії, що впливають на розподіл щільності за обсягом матеріалу, не враховані зміни властивостей компонентів вуглецевого матеріалу в процесі високотемпературної обробки.

## РОЗДІЛ 2

### МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

У розділі обґрунтовано вибір компонентів щодо одержання низько щільного вуглецевого композиційного матеріалу, а саме: зв'язуючого, матриці та матеріалів пороутворювачів. Наведено методики дослідження фізичних, механічних і технологічних властивостей вихідних компонентів та композиційного матеріалу в цілому. Описані методики вивчення межі міцності на стиск, теплофізичних характеристик композиційних матеріалів, структурного і фазового та атомно - емісійного аналізів. Експериментальні дослідження характеристик матеріалів проводили в лабораторних і виробничих умовах.

#### **2.1 Основні напрями досліджень та матеріали**

Основними параметрами, що забезпечують якісні характеристики низькощільних вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів, є щільність з гарантованим розкидом за обсягом, коефіцієнти теплопровідності, температурний коефіцієнт лінійного розширення, пружні та міцні характеристики, структурний, фазовий і хімічний склад.

Для забезпечення гарантованої щільності з допустимими значеннями її розкиду передбачається дослідження компонентного складу і геометричних параметрів структурних елементів для отримання низькощільних вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів, дослідження їх впливу на в'язкість водних суспензій і технологічні режими зливу водних суспензій.

Особливе значення на параметри щільності вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів, формування пористості і фізико-механічних характеристик надають процеси низько- і високотемпературної обробки.

Органічні пороутворювачі – матеріали, введення яких дозволяє в процесі високотемпературної обробки (карбонізації) збільшувати пористість і

зменшувати щільність кінцевого вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу. Введення органічних пороутворювачів волокнистої структури дозволяє створити в матеріалі транспортні пори. Порошкоподібні пороутворювачі створюють замкнуту пористість.

Розробка математичної моделі процесу карбонізації низькощільних ВВКМ дає можливість прогнозування пористості, термохімічних усадок, пружних і міцнісних характеристик в залежності від рівня діючої температури.

У моделі використовуються характеристики компонентів низькощільних вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів, які піддаються термохімічним перетворенням в процесі карбонізації. Для визначення термохімічних усадок, зміни пружних і міцних характеристик, розроблені спеціальні методики, підготовлені лабораторні стенди і проведені комплексні дослідження віскозних, бавовняних і поліетиленових волокон, полімерних зразків на основі фенолоформальдегідних смол СФ-010.

## 2.2 Характеристика і властивості вихідних матеріалів і методи їх визначення

В якості зв'язуючого при формуванні низькощільних вуглецевих композиційних матеріалів вибрано фенолоформальдегідну смолу марки СФ-01 (ГОСТ 18694-80) (рис. 2.1, табл. 2.1), яка характеризується комплексом властивостей, а саме: високою механічною міцністю, підвищеною тепло- і термостійкістю, отримання високого коксового залишку.

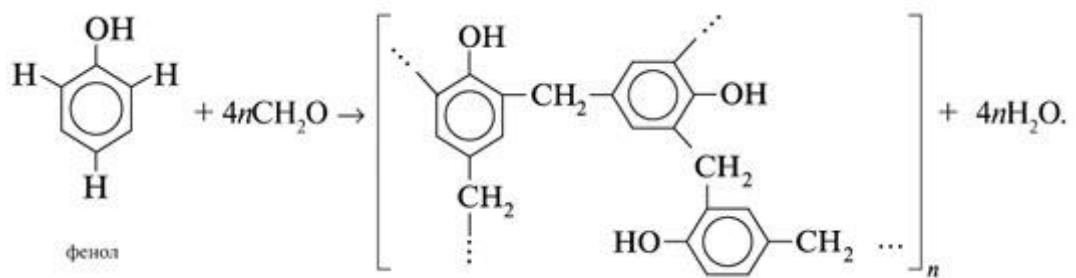


Рис. 2.1. Структурна формула фенолоформальдегідної смоли СФ-010

Таблиця 2.1

Характеристики фенолоформальдегідної смоли марки СФ-010  
(ГОСТ 18694-80)

Характеристики	Показники
Вміст гідроксильних груп, %	1,5
Масова частка вільного фенолу, % не більше	8,0
Густина, кг/м <sup>3</sup>	1380...1540
Температура капле падіння, К	368...378

Для виготовлення полімерних зразків на основі фенолоформальдегідних смол СФ-010 використано твердник гексаметілентетрамін (ГМТА) (ГОСТ1381-73) (рис. 2.2), що дозволяє суттєво скоротити процес твердіння полімеру з переходом термопластичного сполучного в тверде тіло з утворенням сітчастого полімеру.

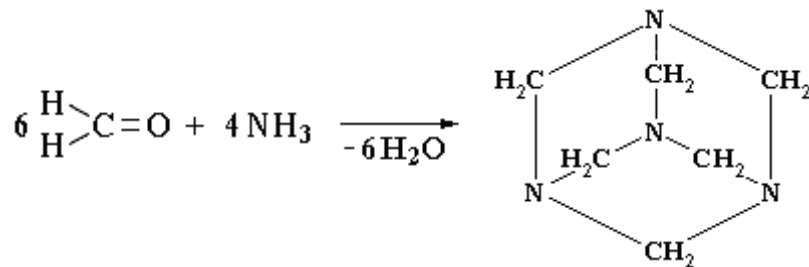


Рис. 2.2. Структурна формула гексаметілентетраміну

В якості наповнювачів при формуванні низькощільних вуглецевих композиційних матеріалів обрані: карбонізовані вуглецеві волокна (КВТН) на основі віскозної технічної нитки (ТУ РБ 400031289.182 – 2001, 800 текс), в якості матеріалів - пороутворювачів використовувались нитка віскозна технічна марки В (184 тексf 1000) та бавовняні волокна (ТУ У 00306756.003-97).

Віскозні волокна - штучне целюлозне волокно, що отримується переробкою природної целюлози (концентрованого розчину Na-солі ксантогената целюлози в розбавленому розчині NaOH). Для формування кордних ниток застосовують віскози з високим індексом зрілості – 6...14 (по NaCl). Зміст целюлози в віскоза зазвичай не перевищує 6,5...7,0%, а відношення лугу до целюлози становить 0,85...0,95. В'язкість віскоз витримують на рівні 6,3...8,8 Па·с, що обумовлює досить високу ступінь полімеризації готової нитки (не нижче 420-450). Основні властивості віскозної технічної нитки (ТУ РБ 400031289.182 – 2001, 800 текс) (рис. 2.3, табл. 2.2)

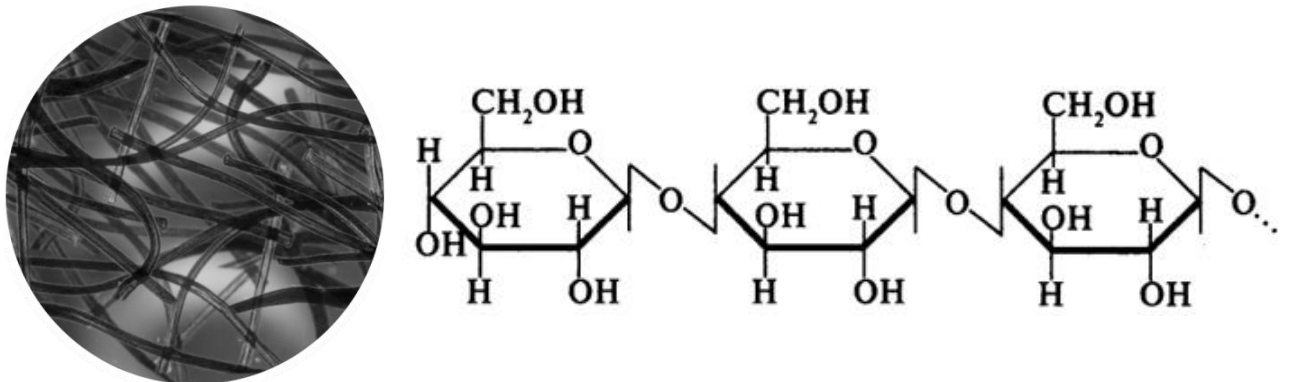


Рис. 2.3. Загальний вигляд та хімічна формула віскозного волокна

Таблиця 2.2

Характеристики віскозної технічної нитки  
(ТУ РБ 400031289.182 – 2001, 800 текс)

Характеристики	Показники
Лінійна щільність, текс	800
Міцність, Н	235,4
Подовження, %	8



Фізичні властивості вуглецевих волокон залежать від умов карбонізації, природи і якості вихідної сировини. Багато властивостей вуглецевих волокон визначаються кінцевою температурою обробки. У таблиці 2.3 наведені найбільш характерні фізичні властивості вуглецевих волокон. Щільність волокна, як правило, зростає зі збільшенням кінцевої температури обробки.

Таблиця 2.3

## Властивості вуглецевих волокон

Тип вихідної сировини	Щільність, г/см <sup>3</sup>	Модуль Юнга, ГПа	Межа міцності при розтягуванні, МПа	Деформація при розриві, %
Кордні віскозні волокна	1,6	40	500	1,25
ПАН волокна	1,80	230	4500	2,0
Пекові волокна	2,00	520	2100	0,4

Вуглецеві волокна характеризуються невеликим коефіцієнтом лінійного розширення, помітно меншим, ніж метали, графіт і кварцове скло. За теплоємності вуглецеві волокна мало відрізняються від інших твердих тіл. Характерною особливістю вуглецевих волокон на основі віскози є їх дуже велика теплопровідність.

Володіючи хорошими теплоізоляційними і задовільними фізико-механічними властивостями вуглецеві волокна, отримані на основі віскози, найбільш вигідні для отримання цілого класу низькощільних вуглецевих матеріалів.

Для отримання вуглецевих волокон проведений процес карбонізації віскозних волокон за режимом, представленим на рис. 2.4.

Процес карбонізації реалізовувався в ретортних печах в середовищі

азоту до температури 1173 К.

Підчас процесу карбонізації температурно-часові режими істотно впливають на вихід, структуру, а, отже, властивості вуглецевого волокна. Особливо відповідальною є низькотемпературна стадія - до 573 К. Для низькотемпературної стадії необхідний повільний підйом температури і, отже, великі витрати часу на стадії піролізу. Це є одним з недоліків способу отримання вуглецевих волокон.

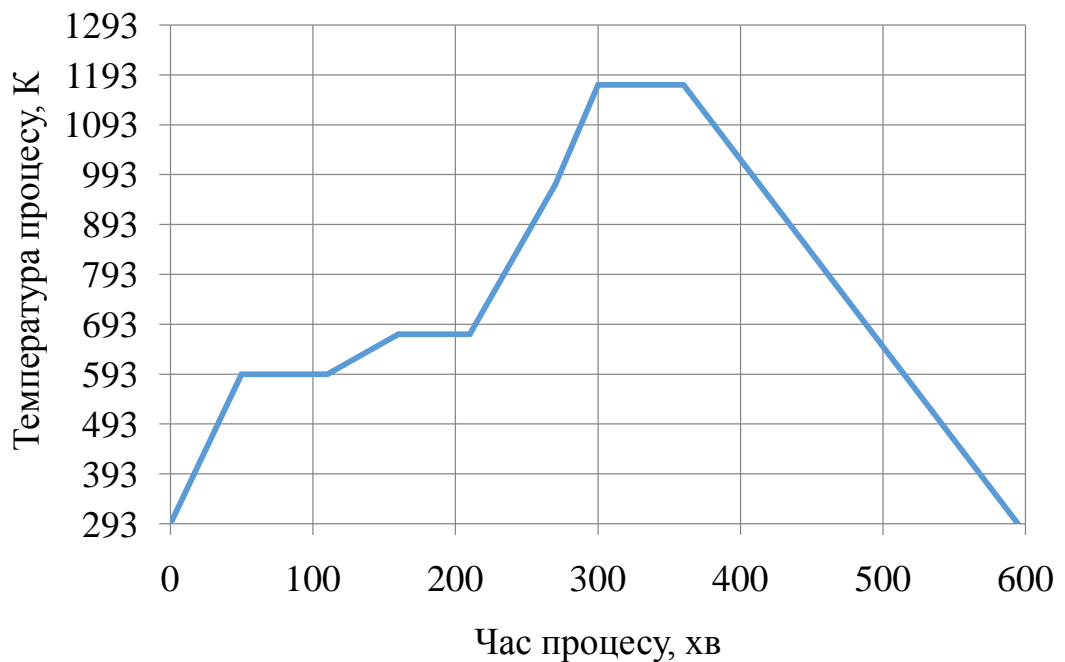


Рис.2.4. Температурно-часові параметри процесу карбонізації віскози марки В (ТУ РБ 400031289.182 – 2001)

Стадія високотемпературної карбонізації проводиться при більш форсованому режимі, при цьому, чим вище температура, тим менше витрачається часу на отримання кінцевого продукту з необхідними властивостями. Процеси ароматизації вуглецю, освіта двовимірних і тривимірних кристалічних структур різноманітних форм ( $sp^1$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ -гібридизація), аморфного вуглецю на цій стадії протікають набагато швидше.

Внаслідок хімічних і структурних перетворень при карбонізації відбуваються глибокі зміни фізичних, хімічних і механічних властивостей

віскозного волокна.

З огляду на значні втрати маси і релаксаційних процесів, що протікають в області низьких температур, волокно зазнає усадки. Найбільш помітно усадка відбувається на стадії деструкції віскози. При температурі вище 573 К розміри волокон стабілізуються, при цьому в разі карбонізації віскозного волокна у вільному стані усадка досягає 30...35%. Вище температурі 1273 К усадка стає малопомітною.

Теплопровідність при переході від віскозного до вуглецевого волокна різко зростає, особливо при температурі вище 773 К. Теплоємність на перших етапах знижується, а після цієї температури, мало змінюється в міру збільшення температури карбонізації. У міру збагачення волокна вуглецем його електричний опір зменшується, особливо сильно після досягнення температури 623 К.

При температурі вище 623 К міцність і модуль пружності зростають, це вказує на протікання реакцій поліконденсації і рекомбінації, які проводять до зародження вуглецевого скелета.

Бавовняні волокна - натуральний матеріал рослинного походження, що складається в основному з  $\alpha$ -целюлози (до 95%), яка відноситься до класу вищих вуглеводів (табл. 2.4).

Таблиця 2.4

Характеристики бавовняного волокна (ТУ У 00306756.003-97)

Характеристика	Показники
Довжина волокна, мм не менше	31,2
Лінійна щільність, мтекс, не більше	0,19
Щільність, кг/м <sup>3</sup>	82

Віскозні волокна марки В (184 текс f 1000), що використовуються в якості матеріалів пороутворювачі має характеристики наведені в таблиці 2.5.

Таблиця 2.5

## Характеристики віскозного волокна марки В

Характеристика	Показники
Міцність, Н	75
Подовження нитки при розриві, %, не більше	11,0
Щільність, текс	184

## 2.2.1 Властивості порошкоподібних компонентів

Визначення насипної щільності порошкоподібних компонентів низькощільних вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів проводилося по ГОСТ 19440-94 шляхом заповнення порошком мірної ємності фіксованого обсягу в 25 см<sup>3</sup>.

Обсяг аналізованої проби порошку до проведення дослідження висушується в сушильній шафі при температурі  $383 \pm 5$  К до постійної маси з подальшим охолодженням в ексікаторі.

Фракційний склад порошку визначався відповідно до ГОСТ 18318-94 шляхом механічного поділу навішення масою 100 г через набір сит із сітками по ГОСТ 6613-86.

## 2.2.2 Властивості волокнистих матеріалів

Лінійна щільність  $T$  визначалася зважуванням відрізка волокна довжиною п'ять метрів з точністю 0,0001 г Лінійна щільність обчислювалася за формулою:

$$T = \frac{m}{l} \cdot 10^6, \quad (2.1)$$

де  $T$  – лінійна щільність волокна, текс;

$m$  – маса відтинку, г;

$l$  – довжина відтинку, мм.

Визначення межі міцності на розтяг волокнистих матеріалів проводилося на зразках (рис. 2.5). Зразки виготовлялися шляхом наклеювання на волокна довжиною 300 мм паперових смужок. Для наклеювання смужок використовувався клей на основі епоксидної композиції, що складається з 100 вагових частин смоли ЕД-20 і 15 вагових частин поліетіленполіаміда (ПЕПА).

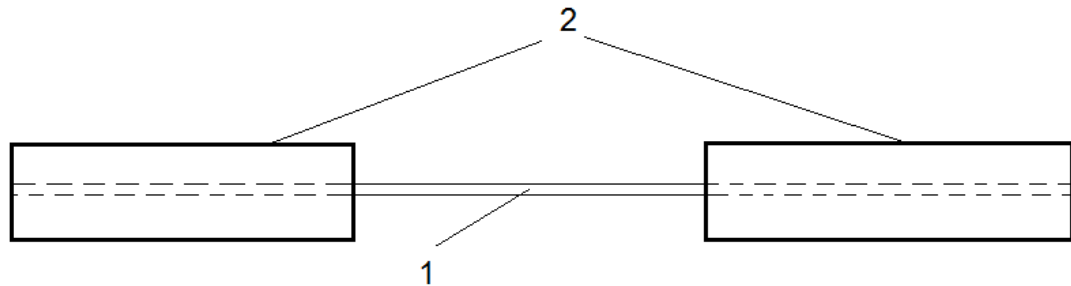


Рис. 2.5. Зразки волокон для випробування на розтягнення: 1 – волокно; 2 – паперові стрічки

Розривне зусилля визначалося на розривній машині РМ-30. Межа міцності на розтягування  $\sigma_{\sigma}^i$ , обчислювався за наведеною нижче формулою:

$$\sigma_{\sigma}^i = \frac{P_p^i}{S}, \quad (2.2)$$

де  $P_p^i$  – розривне зусилля в  $i$ -тому випробуванні, Н;

$S$  – площа поперечного перерізу волокна,  $\text{м}^2$ .

Площа поперечного перерізу обчислювався по формулі:

$$S = \frac{T}{\rho \cdot 10^6}, \quad (2.3)$$

де  $T$  – лінійна щільність волокна, текс;

$\rho$  – щільність волокна,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Модулі пружності волокнистих матеріалів визначалися на зразках довжиною 450 мм. Зразки встановлювалися на концентратори, закріплені на

випромінюють і приймальному перетворювачах ультразвукових коливань (рис. 2.6). Для забезпечення акустичного контакту волокна прикріплювалися до концентраторів розплавом каніфолі.

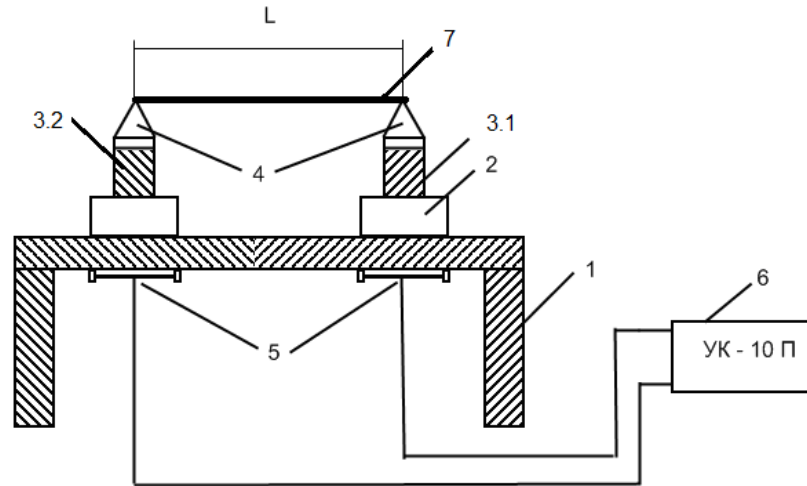


Рис. 2.6. Схема вимірювання часу поширення ультразвукових хвиль: 1 – підставка; 2 – стакани; 3.1, 3.2 – випромінюючий та приймаючий ультразвукові перетворювачі, відповідно; 4 – концентратори УЗК з оргскла; 5 – фіксатори; 6 – прибор УК – 10П; 7 – досліджуваний зразок

Вимірювання часу проходження ультразвукових коливань проводилися на приладі УК-10П. Для генерування пружних хвиль використовувалися перетворювачі з частотою 2 МГц.

Модулі пружності волокнистих матеріалів визначалися за формулою:

$$E = \rho \cdot V_l^2, \quad (2.4)$$

де  $V_l$  – швидкість розповсюдження ультразвукової хвилі по зразку з довжиною  $l$ , м/с;

$\rho$  – щільність волокна, кг/м<sup>3</sup>.

Швидкість поширення ультразвукових хвиль визначалася за формулою:

$$V = \frac{L}{(t - t_m)}, \quad (2.5)$$

де  $L$  – довжина зразка, м;

$t$  – час проходження УЗК, с;

$t_m$ - "мертвий" час, с.

"Мертвий" час проходження ультразвукових хвиль визначалось:

$$t_m = \frac{L_1 \cdot t_2 - L_2 \cdot t_1}{L_1 - L_2}, \quad (2.6)$$

де  $t_1, t_2$  час проходження ультразвукових хвиль по зразкам волокон з довжиною  $L_1$  и  $L_2$  відповідно.

Довжину подрібнених волокон в межах від 50 до 1000 мкм оцінювали по ГОСТ 23402-78. Вимірювання проводили за допомогою лінійки на матовому склі вимірювального мікроскопа.

### 2.2.3 Властивості суспензій

Умовна в'язкість водних суспензій з різними компонентами визначалася відповідно до ГОСТ 8420-74. За умовну в'язкість суспензій, що вимірюється в секундах, приймалося час безперервного витікання 150 мл суспензії через калібрований сопло 4,00 мм віскозиметра типу ВЗ-246 (ВЗ-4) по ГОСТ 9070-75.

Умовна в'язкість (X) обчислювалася за формулою:

$$X = t \cdot K, \quad (2.7)$$

де  $t$  – середнє арифметичне значення часу закінчення суспензії, с;

$K$  – поправочний коефіцієнт віскозиметру.

Поправочний коефіцієнт для віскозиметрів типу ВЗ-4 визначався за формулою:

$$K = \frac{t_1}{t_2}, \quad (2.8)$$

де  $t_1$  – час витікання контрольної рідини з контрольного віскозиметра, с;

$t_2$  – час витікання контрольної рідини з робочого віскозиметра, с.

Співвідношення умовної і динамічної в'язкості встановлювалося за формулою:

$$t_1 = \frac{0,185 \cdot \nu}{\rho} + 10, \quad (2.9)$$

де  $\nu$  – динамічна в'язкість, Па·с;

$\rho$  – густина рідини, кг/м<sup>3</sup>.

#### 2.2.4 Визначення механічних характеристик ствердлої фенолоформальдегідної смоли.

Для визначення модуля пружності і межі міцності на вигин фенолоформальдегідної смоли виготовлялися зразки за такою технологічною схемою:

- приготування зв'язуючого (СФ-010 - 10 вагових частин, гексаметилентетрамін - 1 вагова частина, С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОН - 10 вагових частин);
- отримання форполімеру (нагрів зв'язуючого до температури 333 ± 5 К і витримка 40 ± 5 хв);
- приготування преспорошку (помел форполімеру до порошку з розмірами частинок не більше 0,2 мм);
- пресування заготовок зразків (питомий тиск пресування 60 МПа, температура пресування 443 ± 10 К, час витримки – 120 хв);
- механічне вирізання зразків (довжина - 260 мм, ширина - 15 мм, товщина - 7 мм).

Модуль пружності визначався відповідно до схеми (рис. 2.2) за формулою (2.4) з урахуванням (2.5) і (2.6).

Межа міцності на вигин визначалася на випробувальній машині FP-100 методом трьохточкового вигину. Межа міцності визначався за формулою:

$$\sigma_u = \frac{P \cdot l}{4 \cdot W}, \quad (2.10)$$

де  $\sigma_u$  – межа міцності на вигин, Па;

$P$  – руйнуюча сила, Н;

$l$  – довжина зразка, м;

$W$  – момент опору зразка, м<sup>3</sup>.



Для визначення лінійних і об'ємних усадок компонентів композиційного матеріалу розроблена методика, яка полягає у визначенні різниці обсягів і лінійних розмірів зразків до і після нагрівання до заданої температури в процесі карбонізації. Зразки стверділої фенолоформальдегідної смоли виготовлялися за вищенаведеною схемою.

Процес карбонізації підготовлених зразків реалізовувався в середовищі захисного газу (азот) зі швидкістю нагріву 6 ... 8 К / хв до температури 1200 К. Усадки зразків визначалися періодично через кожні 100 К.

Об'єм зразка визначався гідростатичним зважуванням по ГОСТ 2409-95 і обчислювався за формулою:

$$V = \frac{m_1 - m_2}{\rho_{ж}}, \quad (2.11)$$

де  $V$  – об'єм зразка, м<sup>3</sup>;

$m_1$  – маса зразка зваженого у повітрі, кг;

$m_2$  – маса зразка, зануреного в рідину, кг;

$\rho_{ж}$  – щільність рідини, кг/м<sup>3</sup>.

Об'ємна усадка  $\Delta V_D$  обчислювалася за формулою:

$$\Delta V_D = \frac{V_2 - V_1}{V_1} \cdot 100, \quad (2.12)$$

де  $\Delta V_D$  – об'ємна усадка, %;

$V_1$  – об'єм зразка до нагрівання, м<sup>3</sup>;

$V_2$  – об'єм зразка після нагрівання, м<sup>3</sup>.

Лінійні усадки визначалися прямим вимірюванням геометричних розмірів зразків після нагріву до заданої температури.

## 2.3 Визначення фізико-механічних властивостей вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів

### 2.3.1 Визначення межі міцності на стиск

З композиційного матеріалу вирізалися зразки з розмірами  $20 \times 20 \times 30$  мм<sup>3</sup>. Випробування проводилися на випробувальній машині FP-100. Межа міцності на стиск обчислювався за такою формулою:

$$\sigma_i^B = F_i / S , \quad (2.13)$$

де  $\sigma_1^B, \sigma_2^B, \sigma_3^B$  – міцність на стиск за трьома координатами  $x_1, x_2, x_3$ , Па;

$F_i$  – руйнівне навантаження зразка за координатою  $x_i$ , Н;

$S$  – площа поперечного перерізу зразку, м<sup>2</sup>.

### 2.3.2 Визначення теплофізичних характеристик вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів

Визначення коефіцієнта теплопровідності здійснювалося на приладі ІТ-Л-400 згідно з ГОСТ 12170-85, в інтервалі температур 293 ... 693 К. Зразки для випробувань мали циліндричну форму діаметром  $15 \pm 0,3$  мм, висотою  $5 \pm 0,1$  мм. Непаралельність торцевих поверхонь не більше 0,1 мм.

Температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) визначався на дилатометрі ДКТ-40, призначеному для автоматичної реєстрації дилатометричних кривих твердих тіл в інтервалі температур 293 ... 693 К.

Визначення ТКЛР проводилося по ГОСТ 54253-2010 при постійній швидкості нагрівання 3-5 градусів в хвилину. Для випробувань використовувалися призматичні зразки довжиною  $50 \pm 3$  мм і площею поперечного перерізу ( $6 \times 4$  мм  $\times$  мм). Непаралельність бічних граней не більше  $\pm 0,02$  мм. Неперпендикулярність торцевих поверхонь до поздовжньої осі зразка не більше  $\pm 15$  кутових хвилин. Кількість зразків для кожного типу матеріалів використовувалося не менше п'яти.

Температурний коефіцієнт лінійного розширення  $\alpha$  обчислювався за формулою:

$$\alpha_{T_1, T_2} = \frac{\Delta l}{l_1 \cdot (T_2 - T_1)} + \alpha_{кв} \quad (2.14)$$

де  $l_1$ - початкова довжина зразка при температурі  $T_1$ , мм;

$\Delta l$  – зміна довжини зразка при зміні температури в діапазоні від  $T_1$  до  $T_2$ , мм;

$T_1$  – температура довкілля, К;

$T_2$  – кінцева температура нагріву, К;

$\alpha_{кв}$  - поправка на розширення кварцовою системи дилатометру, К<sup>-1</sup>.

За результат випробувань для кожної партії зразків приймалося середнє арифметичне значення не менше п'яти вимірювань, з округленням до  $1 \times 10^{-6}$  К<sup>-1</sup>.

### 2.3.3 Структурний і фазовий аналіз

Структуру низькощільного вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу і силіційованого низькощільного вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу досліджували на інвертованому металографічному мікроскопі CarlZeissAxiovert 40 MAT в відбитому світлі із збільшенням 50-500. Для обробки отриманих мікрофотографій використовувалися програми ImageExpertPro 3, ImageExpertGauge, ImageExpertSample 2.

Підготовка зразків включає в себе відрізку зразків алмазним кругом, заливку зразка полімерним матеріалом з наступною полімеризацією, автоматизоване шліфування та полірування. Заливка зразка полімерним матеріалом забезпечує фіксацію і зручне кріплення зразків при шліфування та полірування.

Для шліфування зразків використовувалася шліфувальний папір із зернистістю від 40 до 5 мкм.

Полірування є остаточною операцією обробки поверхні зразка і надання їй дзеркального блиску. Для полірування використовувався порошок «Аеросил», що складається з чистої двоокису кремнію марки А-175.

Очищення виробів після шліфування та полірування (видалення

залишків шліфувальних і полірувальних паст) здійснювалася промиванням в розчинах спирту і гідроксиду калію (KOH).

#### 2.3.4 Визначення уявної щільності матеріалів.

Визначення уявної щільності проводилося згідно ГОСТ 2409-95 Вогнетриви. Метод визначення уявної щільності, відкритої і загальної пористості, водопоглинення

### **2.4 Визначення фізико-хімічних властивостей вуглець - вуглецевих композиційних матеріалів методом атомно - емісійного аналізу**

Атомно-емісійний аналіз проводили відповідно до ГОСТ-23463-79 (порошковий штучний графіт особливої чистоти, застосований в якості основи при спектральному аналізі різних речовин) і ГОСТ 26239.1-84. Аналіз заснований на порушенні випромінювання проби (з комбінованим носієм), випаровуванням її з каналу електрода-анода дугою постійного струму, розкладанні отриманого випромінювання по довжинах хвиль на спектрографі і фотографуванні спектру з подальшим вимірюванням почорніння спектральної лінії елемента що визначається і розрахунком кількісного вмісту його за градувальним графіком .

#### **2.5 Обробка отриманих експериментальних даних**

Оцінка достовірності результатів експерименту проводилася за величиною похибки їх отримання і довірчої ймовірності, що відповідає цій похибці.

Під похибкою вимірювання розуміють відхилення результатів вимірювання фізичної величини від його істинного значення.

Похибки вимірювань поділяються за формою вираження на абсолютні і відносні.

З причин виникнення похибки вимірювань фізичних величин прийнято поділяти на методичні, систематичні, випадкові і невизначені.

Під методичною похибкою розуміють складову похибки методу вимірювань, обумовлену наближеним характером використовуваної функціональної залежності та ін. Факторів.

Під систематичною похибкою розуміють ту, яка обумовлена впливом відомих і контрольованих чинників. Вона виявляється при багаторазових вимірах. Зазвичай методичну і систематичну похибку об'єднують і називають систематичною.

Під випадковою похибкою розуміють складову похибки, яка обумовлена впливом невідомих і неконтрольованих параметрів.

Показником випадкової похибки є дисперсія (розсіювання)

$$S = \frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{n}, \quad (2.15)$$

де  $n$  – число вимірювань;

$\bar{x}$  – середнє арифметичне значення вимірюваної величини;

$x_i$  – окреме значення вимірюваної величини.

У випадку, коли  $n \rightarrow \infty$ , величина дисперсії визначиться за формулою:

$$S_n = \sum_{i=1}^n \frac{(\mu - x_i)^2}{n}, \quad (2.16)$$

де  $\mu$  - істинне значення вимірюваної величини.

Випадкова помилка окремого виміру з великої кількості вимірювань буде визначатися як корінь квадратний з дисперсії  $S_n$ :

$$\theta(x_i) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\mu - x_i)^2} \quad (2.17)$$

В реальних умовах є кінцеве число відліків або вимірювань  $n$ , тоді

випадкова помилка окремого виміру буде розраховуватися по виправленої вибіркової дисперсії:

$$\theta(x_i) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2} \quad (2.18)$$

При малому числі спостережень (вимірювань) використовують поправочні коефіцієнти, отримані на підставі розподілу Стюдента, тоді формула (2.17) прийме наступний вигляд:

$$\theta(x_i) = \xi \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2} \quad (2.19)$$

де  $\xi$  - коефіцієнт Стюдента.

Величина  $\xi$  визначиться за таблицями залежно від числа вимірювань ( $n$ ) і довірчої ймовірності ( $P$ ). В інженерних дослідах значення величини  $P$  може бути прийнято рівним 0,68 або 0,95 і 0,997.

У математичній статистиці показано, що середнє значення величини  $\bar{x}$  та дисперсія цього середнього значення  $S(\bar{x})$  також є випадковими величинами. При цьому помилка середнього значення величини  $\bar{x}$  обернено пропорційна кореню квадратному з числа відліків, за яким отримано середнє значення цієї величини  $\bar{x}$ . Тоді випадкова помилка середнього результату прямих вимірювань визначиться за формулою:

$$\theta(\bar{x}) = \frac{\theta(x_i)}{\sqrt{n}} = \xi \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2} \quad (2.20)$$

Невизначені помилки включають в себе незвільнені залишки систематичних помилок, а також систематичні і випадкові помилки інструментального характеру. Вони виникають внаслідок недосконалої точності приладів, інструментів і датчиків. У цей клас помилок включають також похибка зчитування результатів зі шкали приладу, похибка округлення констант і табличних даних і т.д.

У загальному випадку невизначена (дослідно-інструментальна) похибка

середнього вимірювання величини  $\bar{x}$  визначиться за формулою:

$$\delta(\bar{x}_i) = \sqrt{\delta_{дат}^2 + \delta_{пр}^2 + \delta_{окр}^2} \quad (2.21)$$

де  $\delta_{дат}$ ,  $\delta_{пр}$ ,  $\delta_{окр}$  – похибка датчика, приладу, округлення відповідно.

Повна похибка прямого вимірювання величини  $x$ , відповідно до правил складання випадкових величин, визначається за формулою:

$$\sigma(\bar{x}) = \sqrt{\theta^2(\bar{x}) + \delta^2(\bar{x}) + \delta^2(\psi)}, \quad (2.22)$$

де  $\delta^2(\psi)$  – сумарна похибка поправок.

Тоді остаточно істинне значення вимірюваної величини подається в наступному вигляді

$$\bar{x}^- = \bar{x} (1 + \sum \Psi_i) \pm \sigma(x) \text{ для } P = 0,683$$

або

$$\bar{x}^* = \bar{x} (1 + \sum \Psi_i) \pm 2\sigma(x) \text{ для } P = 0,95,$$

де  $\Psi_i$  – поправка на дію систематичної помилки  $i$ -го фактору;

$\pm \sigma(x)$ ,  $\pm 2\sigma(x)$  – межі довірчих інтервалів.

$$\Psi_i = \frac{\Delta x_i}{\bar{x}},$$

де  $\Delta x_i$  - систематична помилка  $i$ -го фактору.

## Висновки до розділу 2

Для визначення властивостей вихідних компонентів та кінцевого низькощільного композиційного матеріалу використовувалися такі стандартні методики:

- методика визначення уявної щільності та відкритої пористості по ГОСТ 2409-95;
- методика фракційного та ситового аналізу по ГОСТ 18318-73 і ГОСТ 3584-73;
- методика визначення коефіцієнта теплопровідності відповідно до ГОСТ 12170-85;
- методика визначення середнього коефіцієнта температурного лінійного розширення по ГОСТ 23630.2-79
- мікроструктурний аналіз проводився по ГОСТ 23402-78;
- визначення кількості і складу домішок проводився методом спектрального аналізу.

2. Розроблено методику визначення модуля пружності волокнистих компонентів матеріалу, полімерної матриці і композиційних матеріалів, заснована на визначенні швидкості поширення поздовжніх ультразвукових хвиль.

3. Розроблено методику визначення лінійних і об'ємних усадок компонентів композиційного матеріалу в процесі карбонізації.

4. Удосконалено методики по визначенню в'язкості суспензії і регресійному аналізу по визначенню параметрів термоструктурних і термоусадочних функцій.



### РОЗДІЛ 3

## МОДЕЛЮВАННЯ І ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ НИЗЬКОЩІЛЬНИХ ВУГЛЕЦЬ - ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ІЗ ВОДНИХ СУСПЕНЗІЙ

### 3.1 Технологічна схема отримання низькощільних вуглець - вуглецевих композиційних матеріалів

У промисловості виробляється велика різноманітність композиційних матеріалів, що складаються з вуглецевих волокон різного типу і вуглецевої матриці. Властивості таких вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів варіюються в найширших межах. Формування низькощільного вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу методом зливу з водної суспензії є найменш поширеним і недостатньо дослідженим в порівнянні з іншими методами отримання даного класу матеріалів.

Для отримання низькощільного вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу методом зливу водної суспензії пропонується наступна технологічна схема [96, 112, 117]:

- отримання вуглецевих волокон на основі віскози:
  - а) карбонізація віскозних волокон;
  - б) подрібнення вуглецевих волокон;
- приготування порошку фенолоформальдегідної смоли;
- приготування порошку форполімеру;
- приготування органічних пороутворювачів;
- приготування водної суспензії;
- злив водної суспензії на фільтр;
- сушка зливої заготовки;
- проведення високотемпературної обробки (карбонізації);
- поверхневе зміцнення (при необхідності).

Послідовність технологічних операцій представлена на рис. 3.1.



Рис. 3.1 Технологічна схема виробництва низкощільного вуглець - вуглецевого композиційного матеріалу методом зливу водної суспензії

## 3.2 Компонентний склад низькощільного вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу

### 3.2.1 Карбонізоване вуглецеве волокно на основі віскози

Для отримання вуглецевого волокна марки КВТН проводився процес карбонізації за технологічним регламентом наведеним у розділі 2.

Після проведення процесу карбонізації, отримані вуглецеві волокна подрібнювалися в роторному подрібнювачі. Зовнішній вигляд вуглецевого волокна на основі віскози після процесу карбонізації та подрібнення представлені на рисунку 3.2.

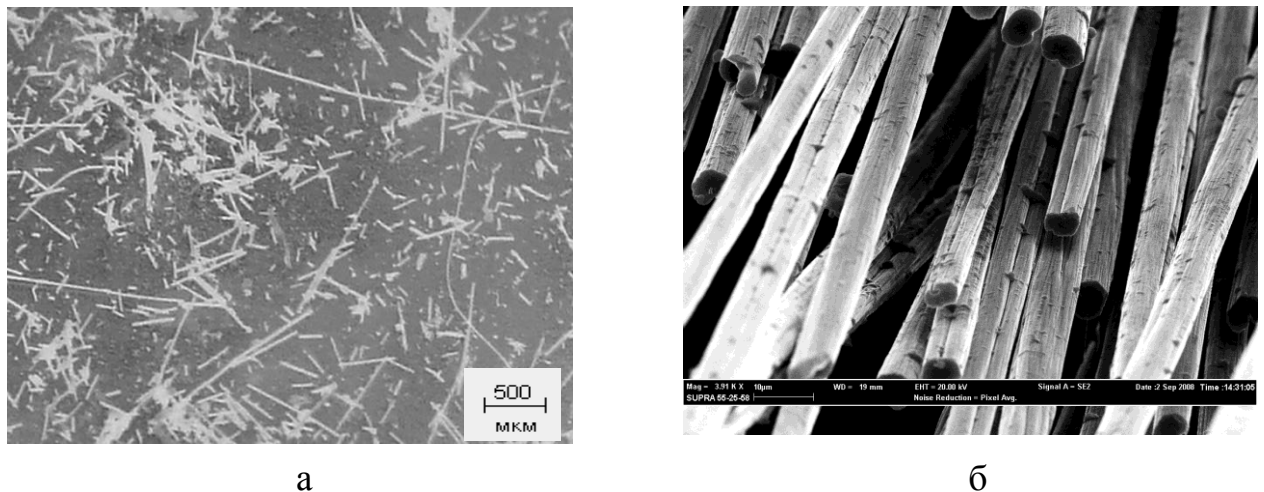


Рис. 3.2. Зовнішній вигляд карбонізованого вуглецевого волокна на основі віскози: а – здрібнене вуглецеве волокно; б – мікрофотографія волокна

Подрібнені вуглецеві волокна мають схильність до сильного агрегування. У зв'язку з цим сухий ситовий аналіз для їх класифікації не застосуємо [94].

Класифікація вуглецевих волокон за розмірами (ефективної довжини) проводилася оптичним методом з використанням мікроскопа "Біолам". Навішування подрібненого вуглецевого волокна масою 0,1 г. містилася в ємність з водою і перемішувалася. З приготовленої суспензії відбиралися проби на предметне скло і висушувалися в сушильній шафі при 50 °С.

Під мікроскопом проводилося пряме вимірювання довжин подрібнених

вуглецевих волокон, розташованих на предметному склі. Виміряні довжини волокон групувалися по фракціям. Масова частка розподілу волокон за ефективними довжинами представлена на діаграмі 3.3.

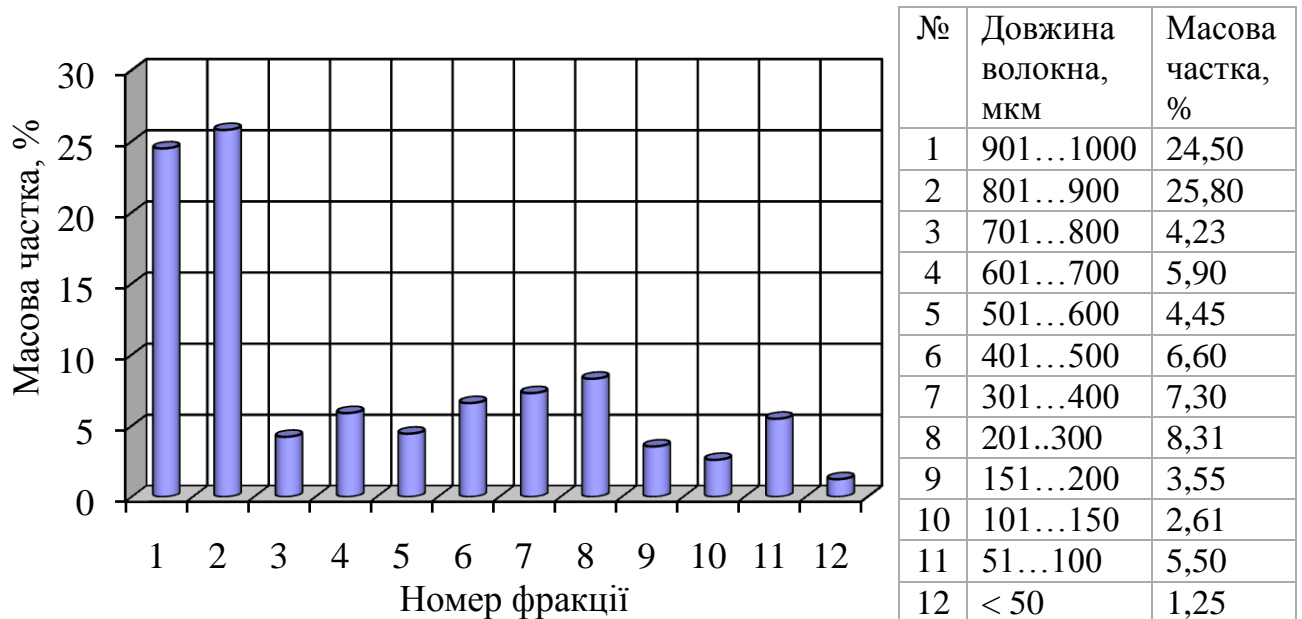


Рис. 3.3 Діаграма розподілу подрібнених вуглецевих волокон за ефективними довжинами

Як видно з наведеної діаграми, подрібнені вуглецеві волокна мають значний розкид значень ефективних довжин елементарного волокна. Довжина елементарного волокна залежить від різних технологічних факторів процесу подрібнення: часу подрібнення, типу подрібнювача і кількості подрібнюють волокон.

### 3.2.2 Фенолоформальдегідна смола

У низькощільному вуглець-вуглецевому композиційному матеріалі фенолоформальдегідна смола марки СФ-010 (ГОСТ 18694-80) формує матрицю і визначає його основні технологічні і експлуатаційні властивості. Порошок фенолоформальдегідної смоли отримують шляхом дроблення в роторному подрібнювачі. Зовнішній вигляд фенолоформальдегідної смоли до і після подрібнення представлений на рисунку 3.4.

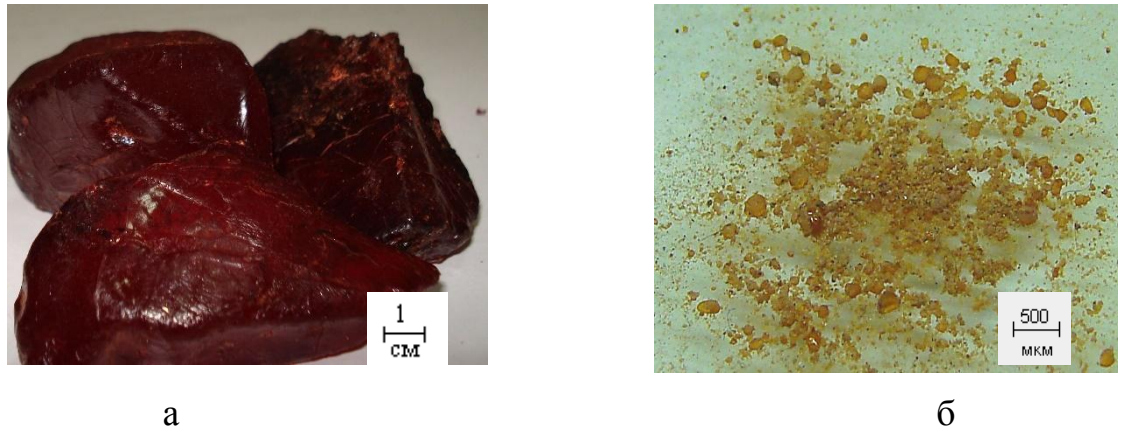


Рис. 3.4. Вигляд фенолоформальдегідної смоли до (а) та після подрібнення (б)

Після дроблення фенолоформальдегідна смола являє собою тонкоподрібнений порошок. Основною характеристикою, якою є розмір його частинок. Для визначення фракційного складу порошку фенолоформальдегідної смоли і його масових часток проводили розсівання на лабораторних ситах з елементарними осередками від 0,05 до 2,50 мм за методикою, представленою в розділі. 2 п. 2.2.1 (рис. 3.5).

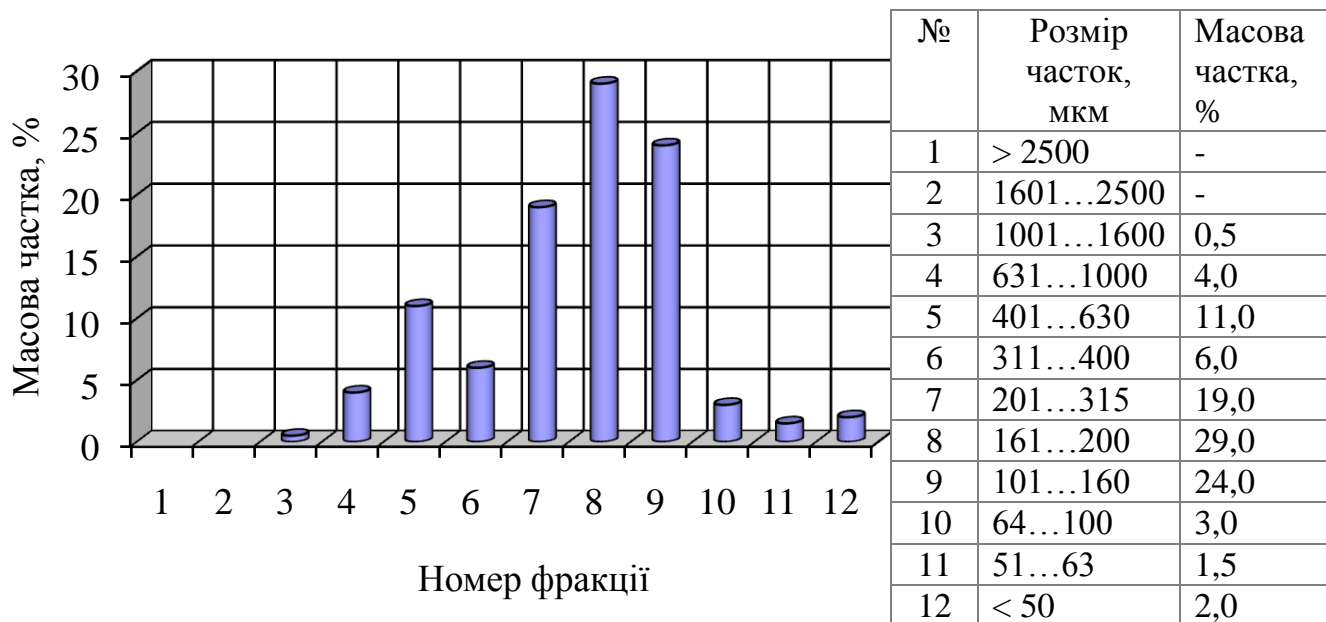


Рис. 3.5. Діаграма розподілу часток порошку фенолоформальдегідної смоли по фракціях

Як видно з отриманих результатів, представлених на діаграмі 95% порошку подрібненої смоли має розмір до 630 мкм.

### 3.2.3 Спінений форполімер

Спінений форполімер – матеріал, отриманий шляхом спінювання зв'язуючого з наступним затвердінням полімеру у спіненому стані. До складу зв'язуючого для отримання форполімеру входять: новолачна фенолоформальдегідна смола (СФ-010 по ГОСТ 18694-80); твердник - гексаметилентетрамін (ГМТА по ГОСТ 1381-73) і етиловий спирт по ГОСТ 18300-87. Гексаметилентетрамін  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  - кристалічний порошок білого кольору, легко розчинний у воді і в етиловому спирті.

Для отримання форполімеру порошок фенолоформальдегідної смоли розчинявся в спирті з додаванням уротропіну до отримання однорідної маси. Отримана розчинена смола з уротропіном містилася в посудину зі зворотною конусністю. У посудині забезпечувалося залишковий тиск 0,001 ... 0,01 МПа і підйом температури до 353 К. Витримка при цій температурі становила одну годину для проходження процесу затвердіння. По закінченню процесу затвердіння і охолодження виходив спінений полімер. Отриманий форполімер подрібнювався. Подрібнення форполімеру проводилося в роторному подрібнювачі протягом 1...2 хвилин. Зовнішній вигляд отриманого форполімеру і його порошок представлений на рисунку 3.6.

Отриманий порошок форполімеру має низьку щільність поряд з високою мікропористістю окремої частки. Введення цього компонента в суспензію забезпечує зменшення загальної щільності осаду і збільшує пористість структури низькощільного вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу.

Для аналізу фракційного складу отриманого порошку форполімеру проводився ситовий аналіз за методикою, представленою в розділі 2. Результати аналізу представлені на рисунку 3.7.

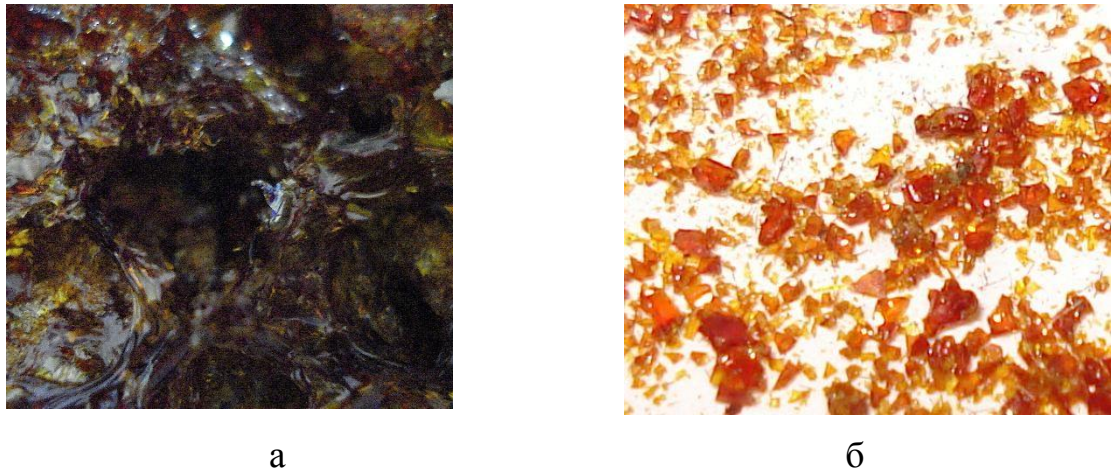


Рис. 3.6. Зовнішній вигляд форполімеру після спінення та здрібнення: а – форполімер після спінення,  $\times 3$ ; б – форполімер після здрібнення,  $\times 5$

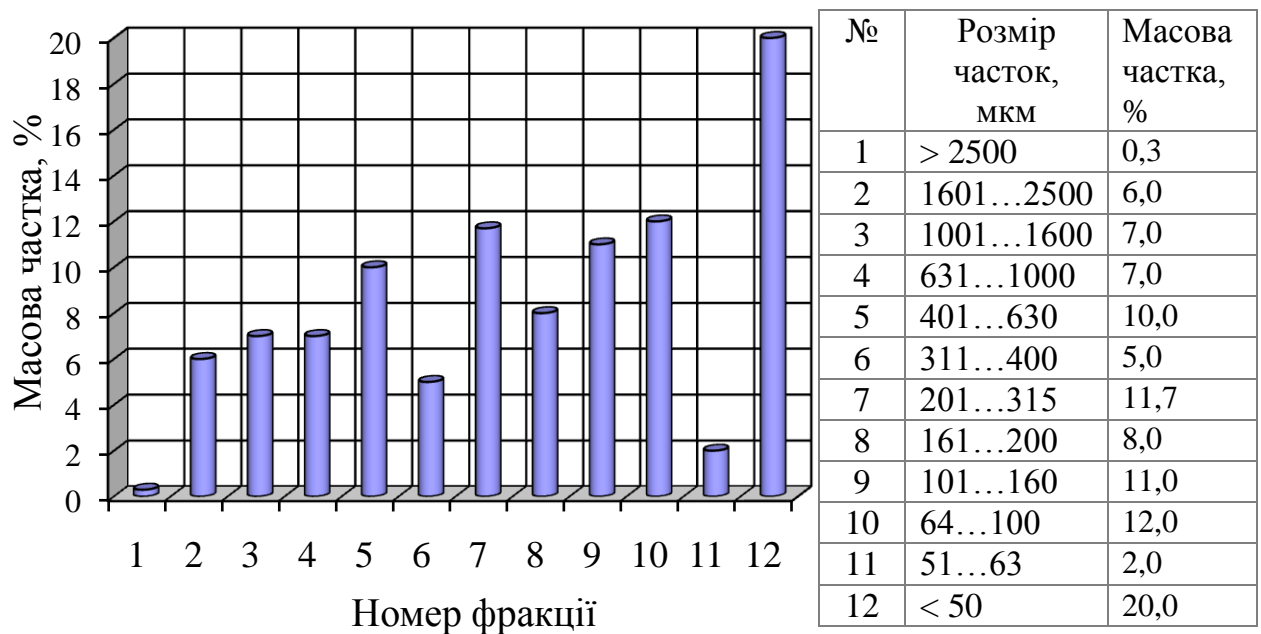


Рис. 3.7. Діаграма розподілу часток порошку форполімеру за фракціями

Розподіл часток порошку по фракціям показує, що 80% подрібненого форполімеру представлено фракціями з розміром частинок від 100 до 2500 мкм, що дозволяють припустити, що в процесі зливу водної суспензії і формуванні осаду, частинки подрібненого форполімеру дозволять отримати приблизно однакову мікропористість матеріалу за розмірами і розташуванням.

### 3.2.4 Пороутворювач

Для створення в матеріалі додаткової пористості, що призводить до зниження загальної щільності осаду, вводиться четвертий компонент водної суспензії - подрібнене віскозне волокно марки В (ТУ РБ 400031289.182 – 2001) (рис. 3.8). Так само як і для подрібнених вуглецевих волокон проводився аналіз по визначенню розподілу рубаних віскозних волокон по їх ефективним довжинах. Результати цих досліджень представлені на рисунку 3.9.

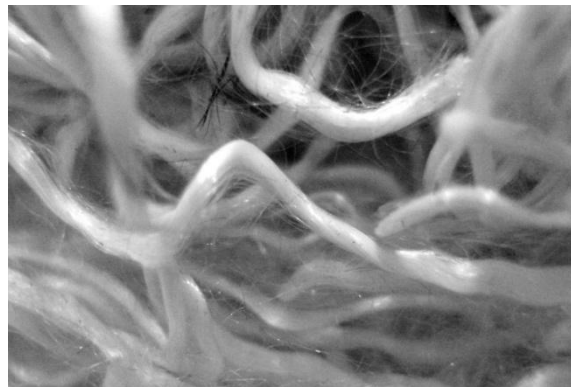
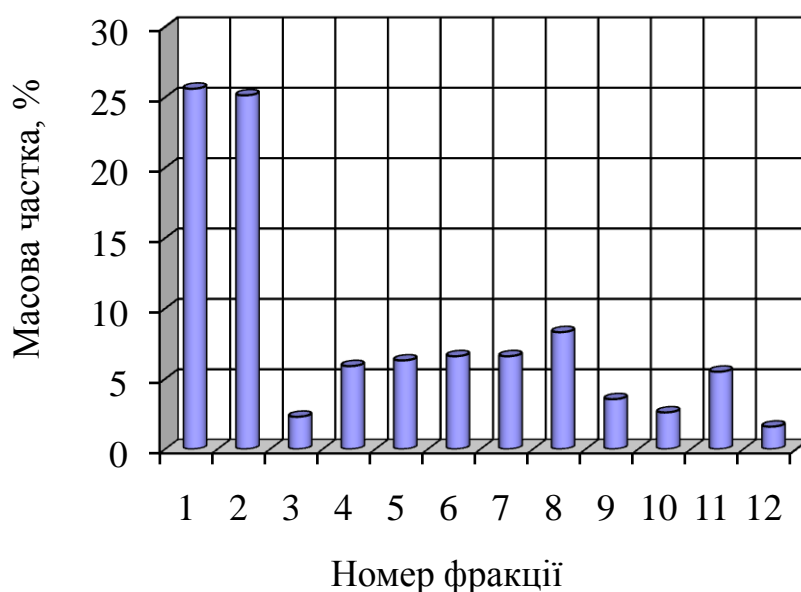


Рис. 3.8. Зовнішній вигляд віскозного волокна до здрібнення,  $\times 2$

З аналізу отриманих результатів випливає, що основну частку подрібнених віскозних волокон становлять волокна з довжиною від 150 до 900 мкм.



№	Довжина волокна, мкм	Масова частка, %
1	901...1000	25,60
2	801...900	25,10
3	701...800	2,30
4	601...700	5,90
5	501...600	6,30
6	401...500	6,60
7	301...400	6,60
8	201...300	8,31
9	151...200	3,55
10	101...150	2,61
11	51...100	5,50
12	< 50	1,60

Рис. 3.9. Діаграма розподілу подрібнених віскозних волокон за довжиною



### 3.3 Дослідження в'язкості водних суспензій

Для визначення необхідної концентрації подрібнених вуглецевих волокон в водній суспензії проводилися досліди з визначення динамічної в'язкості системи "вуглецеве волокно - рідина". В'язкість визначалася дослідним шляхом на віскозиметрі ВЗ-246 (методика експерименту представлена в розділі 2).

Для визначення в'язкості системи "вуглецеве волокно - рідина" готувалися суспензії з різними концентраціями подрібненого вуглецевого волокна. Складені суспензії ретельно перемішувалися протягом 10 хвилин для отримання однорідної маси. У віскозиметр заливалося 150 см<sup>3</sup> підготовленої суспензії і визначалося час її повного закінчення. За отриманими результатами побудований графік, представлений на рис. 3.10.

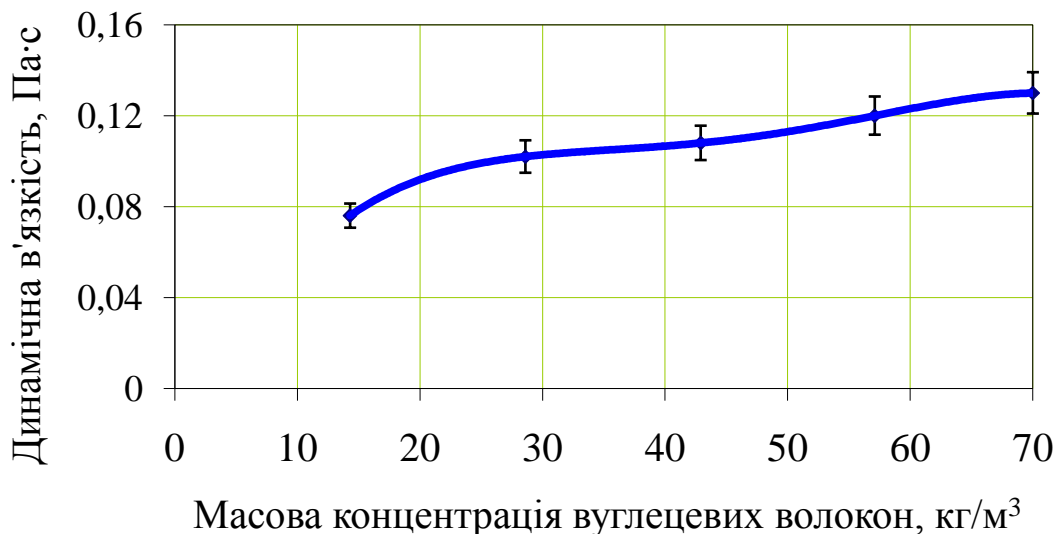


Рис. 3.10. Залежність в'язкості суспензії від масової концентрації подрібнених вуглецевих волокон

Як видно з наведеної залежності зі збільшенням концентрації від 15 до 30 кг/м<sup>3</sup> в'язкість суспензії зростає. Починаючи з концентрації 30 кг/м<sup>3</sup> і до 42 кг/м<sup>3</sup> в'язкість суспензії практично не змінюється. Подальше збільшення концентрації призводить до зростання в'язкості системи "вуглецеве волокно-

рідина". Аналізуючи отримані результати, рекомендовані значення концентрація вуглецевого волокна в суспензії повинні знаходитися в межах від 30 до 40 кг/м<sup>3</sup> [97].

Для визначення в'язкості системи "рідина - порошок фенолоформальдегідна смола" готувалися суспензії з різними концентраціями порошку. Дослідним шляхом визначалася в'язкість отриманих суспензій. Дані досліджень наведені на рисунку 3.11.

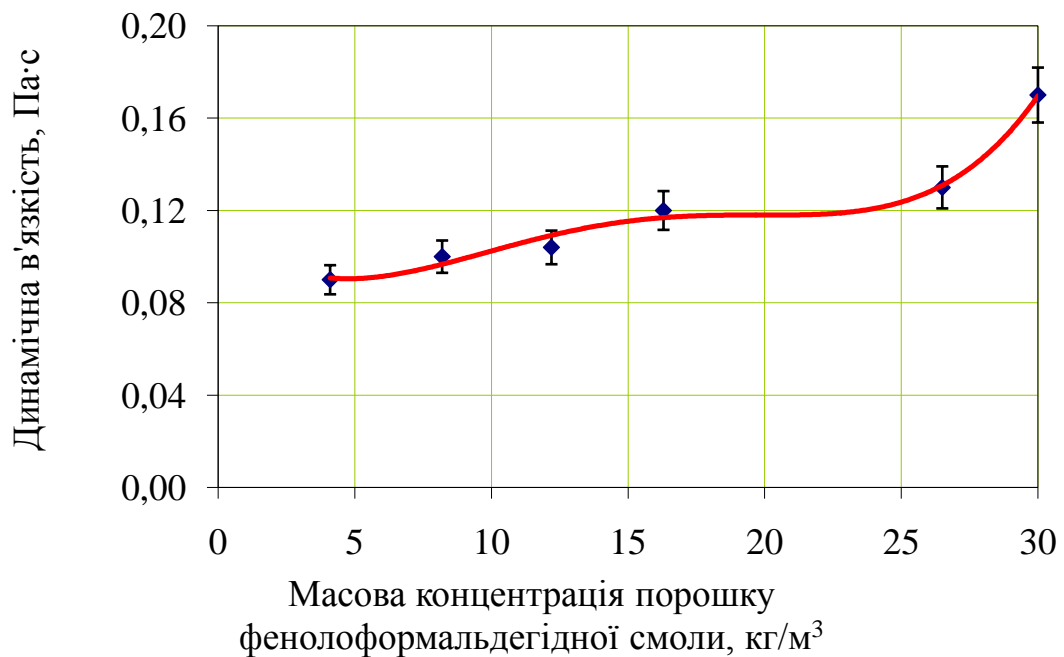


Рис. 3.11. Залежність в'язкості суспензій від масової концентрації порошку фенолоформальдегідної смоли

Як видно з наведеної залежності, в'язкість суспензії системи "рідина - порошок фенолоформальдегідної смоли" зі збільшенням концентрації порошку фенолоформальдегідної смоли від 4 до 12 кг/м<sup>3</sup> поступово зростає, починаючи з концентрації 12 кг/м<sup>3</sup> і до 22 кг/м<sup>3</sup>, залишається практично постійною. Зі збільшенням концентрації більше 23 кг/м<sup>3</sup> в'язкість системи зростає. Отримані результати дозволяють рекомендувати концентрацію порошку фенолоформальдегідної смоли в суспензії в межах від 12 до 22 кг/м<sup>3</sup>.

Для визначення необхідної кількості порошку спіненого форполімеру в суспензії проводилися дослідження з визначення в'язкості системи "порошок форполімер - рідина". Залежність в'язкості суспензії на основі порошку форполімеру представлена на рисунку 3.12.

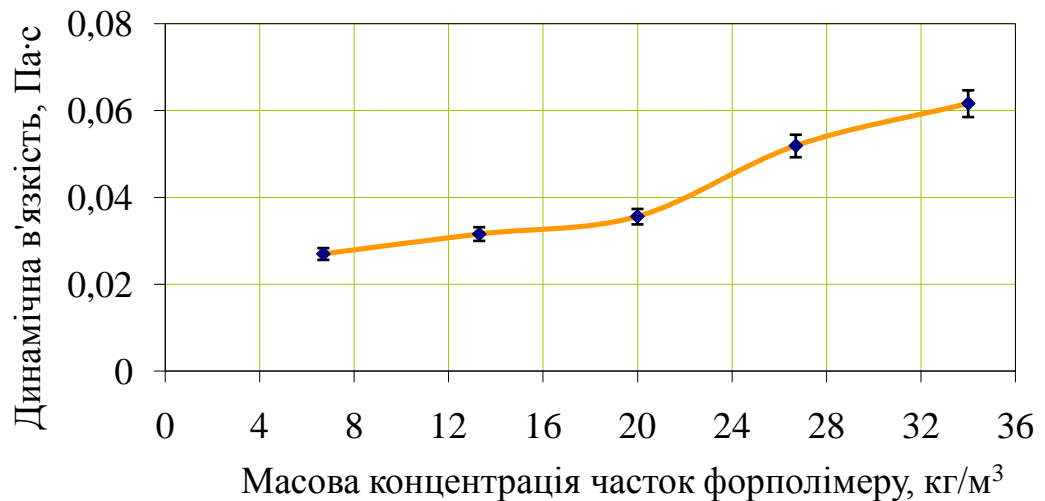


Рис. 3.12. Залежність в'язкості суспензій від масової концентрації порошку спіненого форполімеру

Як впливає з аналізу представленої залежності, при концентрації порошку спіненого форполімеру від 7 до 20 кг/м<sup>3</sup>, відбувається збільшення в'язкості суспензії. З подальшим підвищенням концентрації цього компонента в'язкість суспензії зростає, що негативно позначається на процесі її зливу. Отже, прийнятна концентрація порошку форполімеру в суспензії знаходиться в межах від 10 до 18 кг/м<sup>3</sup>. Ці значення концентрації порошку форполімеру в суспензії дозволяють отримати низькощільний вуглець-вуглецевий композиційний матеріал з щільністю від  $0,17 \cdot 10^3$  до  $0,24 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

Для визначення необхідної кількості додаткового пороутворювача – віскозних волокон, проводилися дослідження в'язкості суспензії системи "віскозне волокно - рідина". Отримані результати представлені графічною залежністю(рис. 3.13).

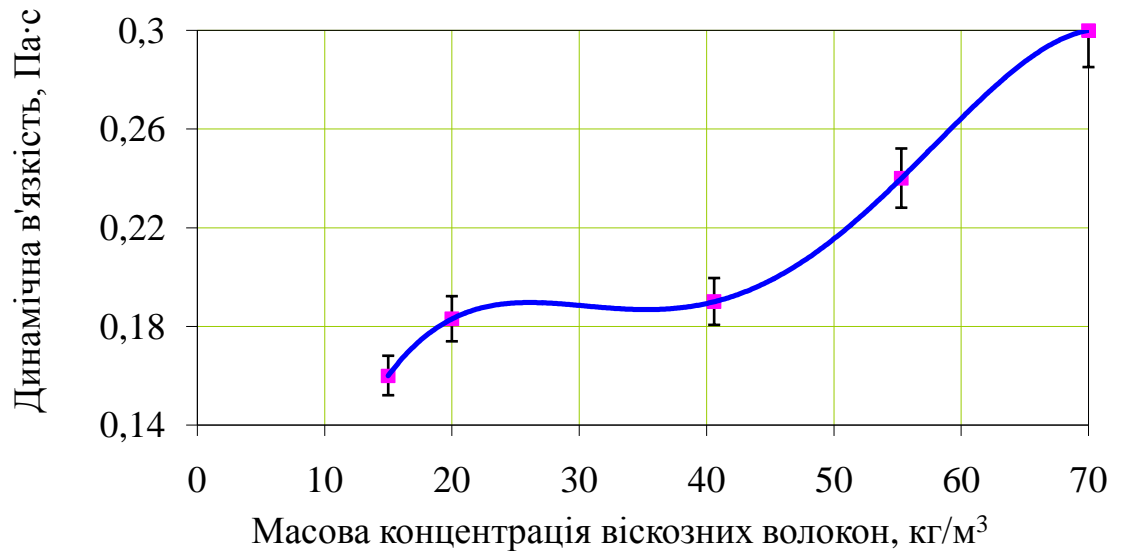


Рисунок 3.13 – Залежність в'язкості суспензії від масової концентрації віскозних волокон

Як видно з наведеної залежності зі збільшенням масової концентрації від 15 до 20 кг/м<sup>3</sup> в'язкість суспензії зростає. Починаючи з концентрації 30 кг/м<sup>3</sup> і до 42 кг/м<sup>3</sup> в'язкість суспензії залишається постійною. Подальше збільшення концентрації призводить до збільшення в'язкості системи "віскозне волокно-рідина". Аналізуючи отримані результати, рекомендовані значення концентрації віскози в суспензії повинні знаходитися в межах від 25 до 42 кг/м<sup>3</sup> [97].

### 3.4 Дослідження структурно - кінетичних параметрів седиментації компонентів водної суспензії

Методи седиментаційного аналізу можна розділити на дві групи. До першої групи належать методи, в яких аналіз проводиться з поділом дисперсної фази на окремі фракції; це може відбуватися в спокійній рідині, а також в поточній струмені рідини. До другої групи належать методи, в яких не проводиться безпосередній поділ дисперсної системи на фракції: до них відноситься ваговий метод аналізу. У реальних полідисперсних системах

експериментальні криві осідання мають плавний хід. Потім експериментальну седиментаційну криву обробляють графічним або аналітичним методом розрахунку кривих розподілу.

В'язкість суспензії, є одним з основних параметрів процесу седиментації, яка визначається концентрацією зважених часток в обсязі суспензії. З моменту заспокоєння водної суспензії починають відбуватися седиментаційні явища, що ведуть до перерозподілу компонентів в об'ємі рідини. При зростанні концентрації частинок в'язкість суспензії відповідно стає більше в нижній частині стовпа суспензії, ніж у верхніх її шарах, що веде до нерівномірності швидкостей осадження компонентів в різних шарах стовпа суспензії.

Метою досліджень є вивчення процесів формування структури осаду заготовки. Ці процеси визначаються швидкістю фільтрації рідини через фільтр і шар частинок що осаджуються, величиною гідростатичного напору стовпа суспензії, градієнтом в'язкості суспензії що зливається, процесами седиментації і структурування осаду [107].

Дослідження процесу зливу проводили за такою методикою. Водну суспензію з рівномірно розподіленими за об'ємом частинками різних фракцій заливали в ємність, що має дно у вигляді фільтр. З початку заспокоєння розливої суспензії починається седиментація частинок. Швидкість осадження частинок однієї фракції не залежить від її розташування по висоті стовпа суспензії. Цей факт призводить до порушення однорідності суспензій за рахунок появи в нижніх шарах стовпа більших частинок. При цьому на фільтр утворюється стовп обложених упакованих частинок.

Седиментаційний аналіз порошку форполімеру проводився в суспензії з концентрацією  $20 \text{ кг/м}^3$ , вуглецевих і віскозних волокон - з концентрацією  $14 \text{ кг/м}^3$ , порошку фенолформальдегідної смоли - з концентрацією  $10 \text{ кг/м}^3$ . Кожна з приготованих суспензій заливалася в ємність висотою 300 мм. Проби суспензії відбиралися на відмітках 0; 30; 100; 180; 250 і 285 мм від дна ємності. Відібрані проби фільтрувалися на паперовому фільтрі і

аналізувалися оптичним методом, представленому в розділі 2.

При седиментації порошку фенолформальдегідної смоли в суспензії відбувався розподіл часток на дві групи. Частинки порошку з розміром більше 310 мкм осідали на дно протягом 150 с, а частинки з розміром менше 310 мкм - спливали на поверхню води. При цьому в результаті броунівського руху частинок фенолформальдегідної смоли у всьому обсязі ємності вода залишалася каламутною.

Структурно-кінетичні параметри процесів седиментації компонентів, складових суспензію, представлені в таблиці 3.1., 3.2 і 3.3 і на рис. 3.14.

Таблиця 3.1

Дослідні дані по розподілу компонентів по висоті стовпа суспензії

Найменування компонентів	Час седиментації, с	Розмір часток (мкм) на відстані від дна, мм					
		0	30	100	180	200	285
Вуглецеві волокна	150	0...1000	0...1000	0...1000	100...300	200...500	500...700
	600	100...200	200...300	0...150	150...200	600...1000	800...1000
Порошок фенолоформальдегідної смоли	60	315...630	315...400	200...315	100...200	100...200	<100
	150	>315	-	-	-	-	<315
Порошок форполімеру	60	>315	200...315	160...200	100...160	63...100	<63
	420	>100	63...100	63...100	50...63	<50	<50
	600	>50	40...50	30...40	15...30	15...30	<15
Віскозні волокна	150	0...1000	50...100	50...100	100...150	400...500	800...900
	600	100...200	200...300	50...100	100...150	600...700	900...1000

Таблиця 3.2

Дослідні значення структурно – кінетичних параметрів седиментації  
порошкоподібних компонентів в водній суспензії

№ п/п	Розмір часток, мкм	Порошок фенолоформальдегідної смоли			Порошок форполімеру		
		Кіл-сть, %	$V_i$ , $10^3$ м/с	$C_n^i$ , $10^3$ кг/м <sup>3</sup>	Кіл-сть, %	$V_i$ , $10^3$ м/с	$C_n^i$ , $10^3$ кг/м <sup>3</sup>
1	>2500	-	-	-	0,30	52,80	-
2	1601...2500	-	-	-	6,00	33,60	0,22
3	1001...1600	0,50	37,00	-	7,00	18,50	0,21
4	631...1000	4,00	33,60	0,74	7,00	11,60	0,19
5	401...630	11,00	21,80	0,55	10,00	9,20	0,19
6	316...400	6,00	14,80	0,62	5,00	6,20	0,22
7	201...315	19,00	9,30	0,52	11,70	4,10	0,27
8	161...200	29,00	2,50	0,84	8,00	5,30	0,24
9	101...160	24,00	1,50	1,18	11,00	3,70	0,29
10	64...100	3,00	0	1,18	12,00	2,20	0,34
11	51...63	1,50	0	1,18	2,00	0,40	0,34
12	<50	2,00	0	1,18	20,00	0	0,50



Таблиця 3.3

Дослідні значення структурно – кінетичних параметрів седиментації  
волокнистих компонентів водної суспензії

№ п/п	Розмір часток, мкм	Вуглецеве волокно			Віскозне волокно		
		Кіл-сть, %	$V_i$ , $10^3$ м/с	$C_n^i$ , $10^3$ кг/м <sup>3</sup>	Кіл-сть, %	$V_i$ , $10^3$ м/с	$C_n^i$ , $10^3$ кг/м <sup>3</sup>
1	901-1000	24,50	1,80	0,40	25,60	0,60	0,56
2	801-900	25,80	1,26	0,39	25,10	0,25	0,56
3	701 - 800	4,23	0,06	0,35	2,30	0,06	0,59
4	601-700	5,90	0,06	0,32	5,90	0,06	0,60
5	501 - 600	4,45	0,30	0,29	6,30	0,26	0,45
6	401-500	6,60	0,36	0,28	6,60	0,30	0,40
7	301 - 400	7,30	0,54	0,25	6,60	0,51	0,38
8	201 - 300	8,31	0,48	0,21	8,31	0,45	0,50
9	151-200	3,55	0,42	0,19	3,55	0,39	0,60
10	101 - 150	2,61	0,24	0,17	2,61	0,22	0,50
11	51-100	5,50	0,36	0,12	5,50	0,29	0,56
12	<50	1,25	0,12	0,10	1,60	0,12	0,52

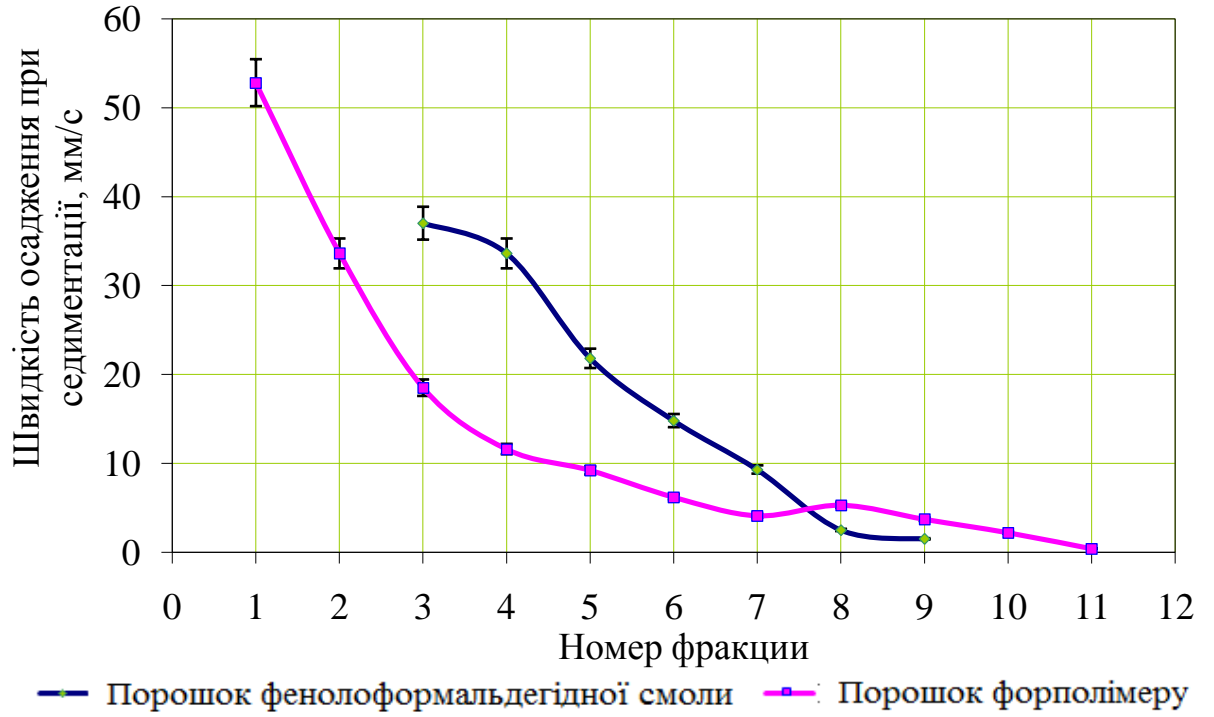


Рис. 3.14. Залежність швидкості осадження компонентів суспензії від їх фракцій у процесі седиментації

Як видно з представлених графіків швидкість осадження порошкоподібних компонентів суспензії багато в чому залежить від крупності елементарних частинок порошку. Частинки, що мають розмір від 2500 до 1600 мкм мають найбільшу швидкість осадження, частинки з розміром від 100 до 63 мкм найменшу швидкість осадження.

Осадження волокнистих компонентів суспензії відбувається за тим же принципом. Найбільшу швидкість осадження мають частки з розміром від 800 до 1000 мкм. Вага інші волокна осідають з приблизно однаковою швидкістю.

За вагою і обсягом упакованого стану частинок розраховували їх граничну концентрацію  $C_n$ , визначальну надалі для щільності осаду що формується [90-93].

Отримані дані показують, що щільність упаковки осаду залежить від ефективного розміру і кількості кожного компонента в суспензії. Наявність більш дрібних фракцій матеріалів в суспензії дозволяє отримувати опади з більш щільною упаковкою частинок.

Для регулювання щільності осаду що осаджується пропонується контролювати фракційний склад кожного з компонентів водної суспензії.

### **3.5 Особливості моделювання процесу зливу багатокomпонентної водної суспензії**

Для оцінки впливу величини залишкового тиску, об'ємної витрати води, ефективного опору фільтра і опору наростаючого шару упакованих частинок будується математична модель, в якій необхідно врахувати: концентрацію кожного з компонентів водної суспензії і швидкість осадження кожної фракції.

Математична модель процесу формування осаду в процесі зливу з урахуванням збільшення його товщини представлена у вигляді системи двох кінетичних рівнянь. Перше рівняння задає швидкість витікання рідкої фази

суспензії, друге - швидкість наростання шару упакованих частинок [94]:

$$\frac{dQ}{S \cdot dt} = \frac{P_h + (Q/S) \cdot \rho}{R_\phi + k \cdot h}, \quad (3.1)$$

$$\frac{dh}{d\tau} = \frac{dQ}{S \cdot d\tau} \cdot \frac{C}{C_n} + \sum_{i=1}^N V_i \frac{C_i}{C_n}, \quad (3.2)$$

де  $Q$  – об'ємний витрата рідини, м<sup>3</sup>;

$S$  – площа фільтру, м<sup>2</sup>;

$\tau$  – час процесу, с;

$P_h$  – залишковий тиск вакуумування, кг/м<sup>2</sup>;

$\rho$  – щільність рідини що витікає, кг/м<sup>3</sup>;

$R_\phi$  – ефективний опір фільтру, кг·с/м<sup>3</sup>;

$k$  – ефективний коефіцієнт об'ємного опору шару упакованих частинок, кг·с/м<sup>4</sup>;

$h$  – висота шару упакованих частинок, м;

$C$  – загальна концентрація всіх частинок у воді, кг/м<sup>3</sup>;

$C_n$  – концентрація упакованих частинок, кг/м<sup>3</sup>;

$V_i$  – швидкість осадження  $i$ -тої фракції при седиментації, м/с;

$C_i$  – концентрація частинок  $i$ -тої фракції в воді, кг/м<sup>3</sup>;

$C_n^i$  – концентрація упакованих частинок  $i$ -тої фракції, кг/м<sup>3</sup>.

Для визначення ефективного опору фільтру з наростаючою висотою шару упакованих частинок (знаменник у правій частині 3.1) проведені спеціальні експерименти за такою схемою. Суспензію готували за стандартною технологією. Заданий обсяг суспензії висаджувався на фільтр з формуванням

шару упакованих частинок заданої товщини  $h$ . Через сформований шар пропускали чисту воду з різним гідростатичним напором і залишковим тиском вакуумування. Визначали час закінчення заданого обсягу води від фіксованого початкового об'єму  $V_0$ . Дослідні значення швидкості витікання води в залежності від товщини шару і ефективний опір фільтра представлені в таблиці 3.4 і на рисунках 3.15 і 3.16.

Таблиця 3.4

Дослідні данні ефективного опору висадженого шару різної товщини

Товщина осадженого шару, мм	Величина залишкового тиску, кг/м <sup>2</sup>	Початковий об'єм, мл	Об'єм, що витікає, мл	Час витікання, с	Ефективний опір фільтру, кг·с/м <sup>3</sup>
24	0,60	400	200	70	3674
24	0,60	800	200	29	3174
50	0,86	1100	100	24	3759
50	0,80	400	100	36	5021
50	0,86	2500	200	39	3123
71	0,50	400	100	72	6371
71	0,84	1600	200	102	7931
240	0,62	2500	200	176	10506
240	0,88	900	200	137	10792
240	0,80	1600	200	114	8606
240	0,80	1200	300	196	9571

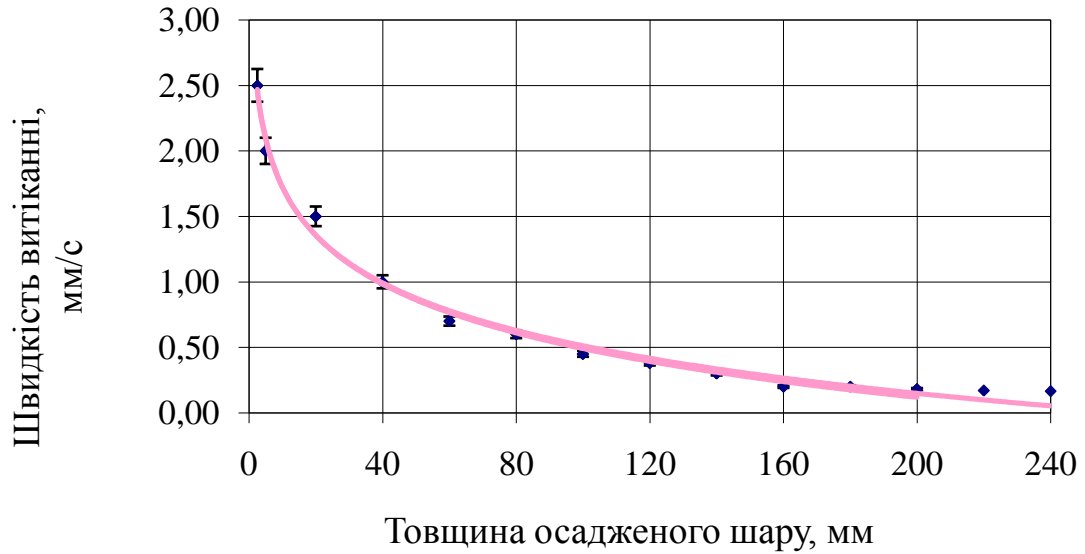


Рис. 3.15. Залежність швидкості витікання рідини від товщини осадженого шару

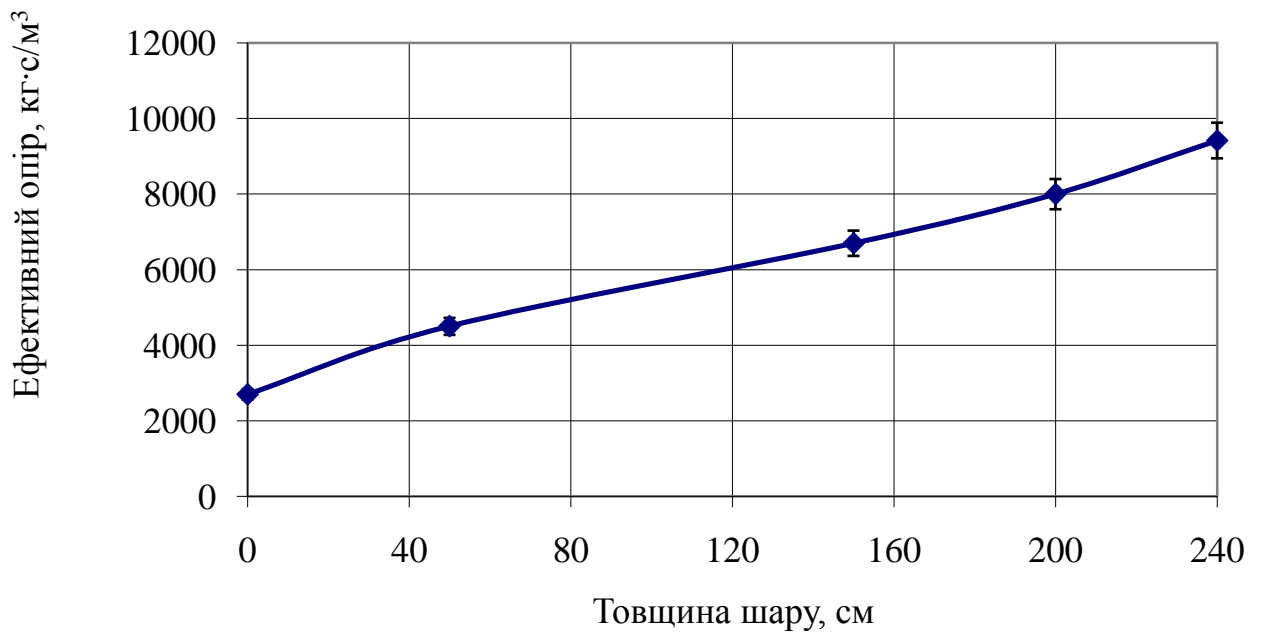


Рис. 3.16. Залежність ефективного опору фільтра від товщини осадженого шару

Здійснюючи інтегрування рівняння (3.1) при умові постійних товщини осадженого шару  $h$ , отримаємо

$$R_{\phi} + k \cdot h = - \frac{\tau}{\ln \frac{P_h \cdot S + Q_0 \cdot Q}{P_h \cdot S + Q_0}} \quad (3.3)$$

Використовуючи дані, наведені в табл. 3.4, і вираз (3.3), маємо:

$$R_{\phi} = 2700 \text{ кг}\cdot\text{с}/\text{м}^3; \quad k = 2,8 \cdot 10^4 \text{ кг}\cdot\text{с}/\text{м}^3.$$

Аналізуючи отримані дані, можна зробити висновок, що ефективний опір фільтра з осадом зростає зі збільшенням товщини осажденного шару, а швидкість витікання рідини відповідно зменшується зі збільшенням товщини осаду.

Інтегруючи рівняння (3.2) і підставляючи отриманий вираз в рівняння (3.1), маємо

$$\frac{dQ}{d\tau} = \frac{P_h \cdot S + Q \cdot \rho}{(R_{\phi} + k \frac{C}{S \cdot C_n} \cdot Q_0) + k \left[ \frac{C}{S \cdot C_n} \cdot Q + \left( \sum_{i=1}^N V_i \frac{C_i}{C_n} \right) \cdot \tau \right]}, \quad (3.4)$$

де  $Q_0$  - початковий обсяг суспензії, м<sup>3</sup>.

Проінтегрувавши вираз (3.4) отримуємо трансцендентне рівняння:

$$\left( \frac{V \cdot U_n}{U \cdot V_n} \right)^A \left( \frac{(V/U) - R_2}{(V_n/U_n) - R_2} \right)^B = \frac{U}{U_n}, \quad (3.5)$$

де

$$\begin{aligned}
 V &= Q - P_h \cdot S / \rho; \\
 V_n &= Q_0 - P_h \cdot S / \rho; \\
 U &= \tau - \frac{(R_\phi + k \frac{C}{S \cdot C_n} \cdot Q)}{\sum_{i=1}^N V_i \frac{C_i}{C_n}}; \\
 U_n &= - \frac{R_\phi + k \frac{C}{S \cdot C_n} \cdot Q}{\sum_{i=1}^N V_i \frac{C_i}{C_n}} \\
 R_2 &= \frac{(\rho - \sum_{i=1}^N V_i \frac{C_i}{C_n}) \cdot S}{k \cdot C} \\
 A &= \frac{\sum_{i=1}^N V_i \frac{C}{C}}{R_2} \\
 B &= \frac{k \cdot C}{S \cdot C_n}
 \end{aligned}$$

Рішення рівняння (3.5) визначає витрата рідини  $Q$  через фільтр в залежності від часу процесу  $\tau$  з урахуванням залишкового тиску вакуумування і висоти наростаючого шару упакованих частинок.

Для вирішення чисельними методами рівняння (3.4) щодо часу розроблена програма на мові програмування TurboPascal (Додаток А).

Розрахункова залежність часу закінчення рідкої фази в процесі зливу в залежності від величини залишкового тиску і гідростатичного напору представлена на рис. 3.17.

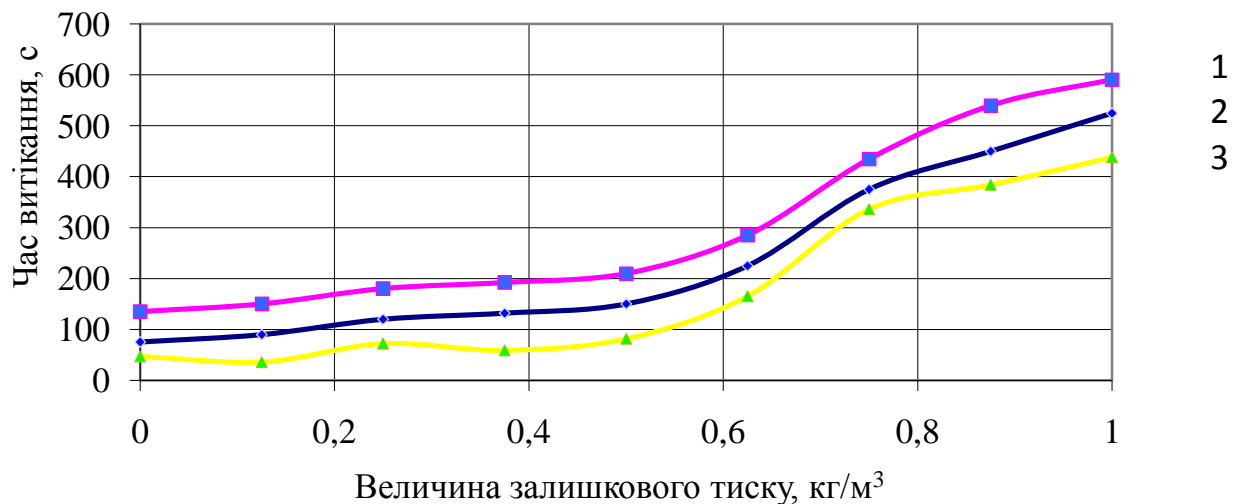


Рис. 3.17. Залежність часу витікання рідкої фази від величини залишкового тиску: 1 – гідростатичний напір – 0,05 кг/м³; 2 – гідростатичний напір – 0,02 кг/м³; 3 – гідростатичний напір – 0,01 кг/м³



З аналізу залежностей (рис. 3.17) випливає, що допустимий залишковий тиск не повинен перевищувати 0,001 МПа. При величині напору 0,002 МПа час процесу осадження зменшується, але внаслідок швидкого витікання рідини через шар упакованих частинок відбувається зайве ущільнення структури, не відбувається перерозподіл компонентів суспензії, і, як результат, щільність розподіляється не рівномірно по всій висоті осаду. Зменшення величини гідростатичного напору до величини 0,005 МПа недоцільно, тому що процеси мимовільної седиментації обумовлюють відмінність щільності осаду в його верхніх і нижніх шарах [118].

### **3.6 Дослідження характеристик зливої заготовки**

Для визначення характеру зміни щільності зливої заготовки проводилися такі експерименти. Готувалася водна суспензія, що складається з подрібнених вуглецевих волокон, порошку фенолоформальдегідної смоли, порошку форполімеру і розрахованого обсягу води. Злив суспензії на систему фільтрів проводився на лабораторній установці, представленої на рисунку 3.19.

Приготована суспензія, через завантажувальний люк подається в міксер для змішування. Процес перемішування триває протягом 30...35 хв. Через запірний вентиль суспензія зливалася в ємність для осаджування, що має дно у вигляді системи фільтрів, що забезпечує витікання рідкої фази. З включення вакуумного насоса з'являється різниця тисків над системою фільтрів і під ним. Над системою фільтрів діє сила гідростатичного напору, створена стовпом суспензії, під фільтром встановлюється залишковий тиск. Різниця тисків і є рушійною силою процесу осадження. Швидкість витікання води складається зі швидкостями осадження частинок, збільшуючи швидкість наростання шару упакованих частинок знаходяться в суспензії. Безпосередньо на системі фільтрів і в зоні гранично високих концентрацій частинок протікають процеси

формування структури заготовки. Процес зливу водної суспензії проходив протягом 20 хв. Величина залишкового тиску  $0,01 \text{ кг/м}^2$  встановилася протягом 2 хв.

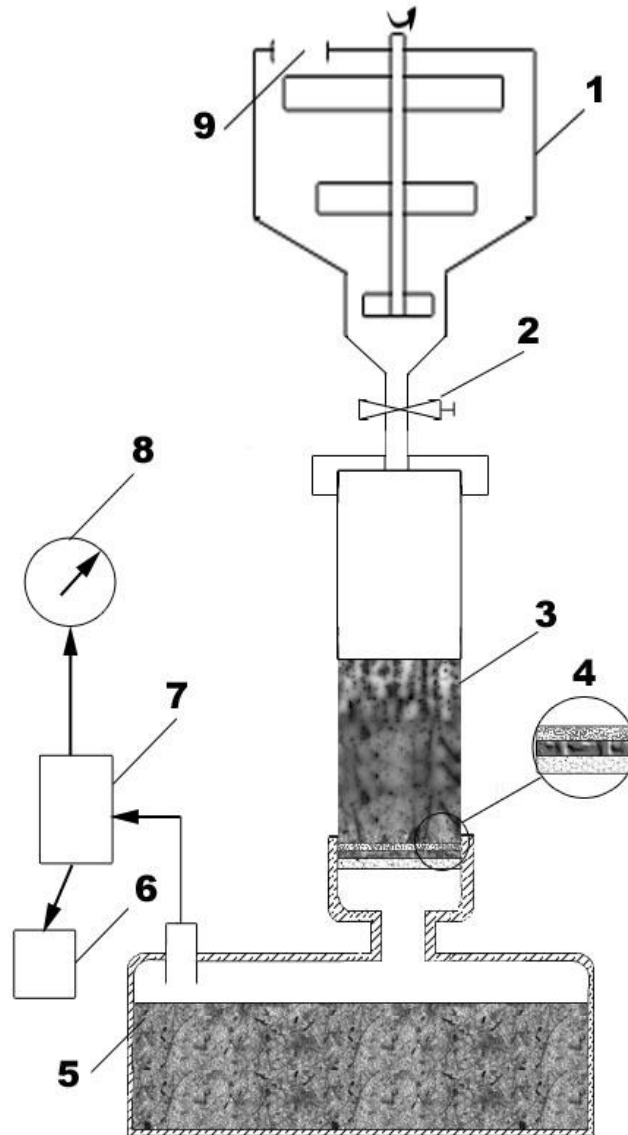


Рис. 3.19. Схема експериментальної установки для зливу водної суспензії: 1 - міксер для змішення компонентів суспензії; 2 - запірний вентиль; 3 - місткість для осадження; 4 - система фільтрів; 5 - приймальна місткість; 6 - вакуумний насос; 7 - буферна місткість; 8 - манометр; 9 - завантажувальний люк

Після закінчення процесу зливу і відключення вакуумного насоса експериментальна установка розбиралася. В отриманій заготівлі визначалося розподіл щільності по її висоті (рис. 3.19).

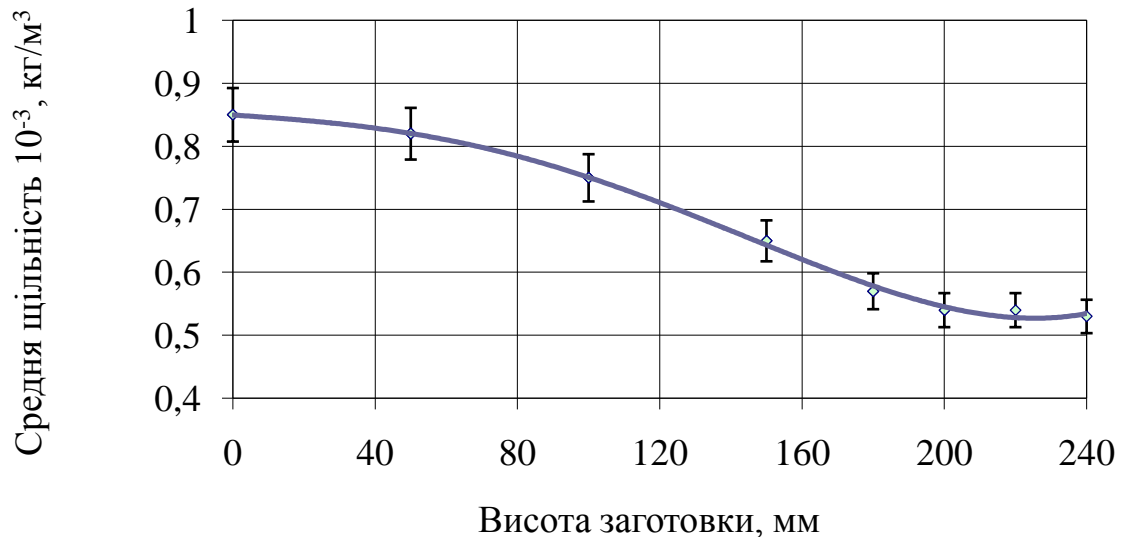


Рис. 3.19. Зміна щільності зливої заготовки по висоті

Зміна щільності по висоті зливої заготовки обумовлено двома факторами: швидкістю витікання рідини і процесом седиментації. Нижні, більш щільні шари заготовки сформовані процесом витікання рідини з урахуванням часткової седиментації частинок. Середні шари заготовки сформовані за рахунок більшого впливу процесу седиментації і витікання рідини. У цих шарах переважають частки більш великих фракцій, гранична щільність упаковки яких низька.

Верхні шари осаду сформовані в основному за рахунок витікання рідини. Мимовільний процес седиментації має незначне значення. Частинки, що сформували верхні шари, характеризуються найбільш дрібними фракціями. Більшість частинок дрібних фракцій є частинками фенолоформальдегідної смоли. В результаті цього щільність верхніх шарів осаду значно вище.

Проводилися експериментальні дослідження з визначення оптимального

режиму сушки зливої заготовки. У процесі сушіння величина залишкового тиску становила  $0,1 \text{ кг/м}^2$ . Результати параметрів сушіння представлені в табл. 3.5.

Таблиця 3.5

Зміна маси заготовки в процесі сушіння, %

Температура, К	Час сушіння, хв						
	30	60	90	120	150	180	210
353	3	6	15	18	24	27	33
373	5	8	14	19	26	29	36
393	6	10	15	30	45	53	58

В результаті проведених досліджень по сушці зливої заготовки запропонований наступний технологічний режим:

- нагрів печі до 353 К;
- витримка 30 хв з величиною залишкового тиску не більше  $0,1 \text{ кг/м}^2$ ;
- нагрів печі до 393 К;
- витримка 3 години з величиною залишкового тиску не більше  $0,1 \text{ кг/м}^2$ ;
- охолодження з піччю з відключеним вакуумним насосом.

Проведені експерименти показали доцільність сушки зливої заготовки при 393 К зі скороченням часу до 3,5 годин.

У процесі сушіння зливої заготовки проводили дослідження по зміні щільності заготовок. Результати цих досліджень представлені на рис. 3.20.

Як видно з представлених залежностей щільність верхньої частині заготовки значно більша за щільність середньої і нижньої частин. Такий характер зміни щільності обумовлюється формуванням її за рахунок дрібних

фракцій фенолоформальдегідної смоли. У процесі сушіння щільність верхнього шару змінюється в межах від  $0,95 \cdot 10^3$  до  $0,6 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

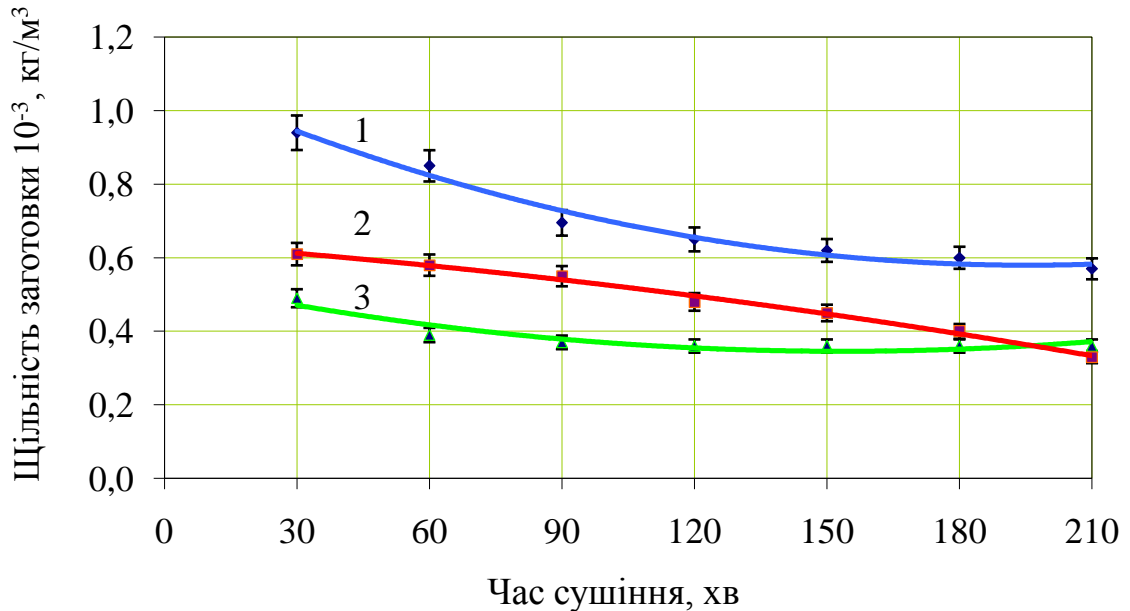


Рис. 3.20. Зміна щільності заготовки в процесі сушіння при температурі 393 К: 1- верхня частина заготовки; 2 – середня частина заготовки; 3 – нижня частина заготовки

Середній шар сформований за рахунок великих фракцій порошкоподібних компонентів суспензії. Упаковка цих частинок і визначає щільність цього шару заготовки в інтервалі від  $0,6 \cdot 10^3$  до  $0,36 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

Нижній шар осаду сформований з рівномірних по гранулометричному складу частинок, внаслідок чого щільність нижній частині заготовки в процесі сушіння змінюється в діапазоні від  $0,48 \cdot 10^3$  до  $0,36 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

Розподіл щільності висушеної заготовки по висоті представлено на рис. 3.21. Нерівномірність щільності становить 25%. При цьому у верхній частині заготовки щільність становить  $0,35 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, а в середній частині  $0,26 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

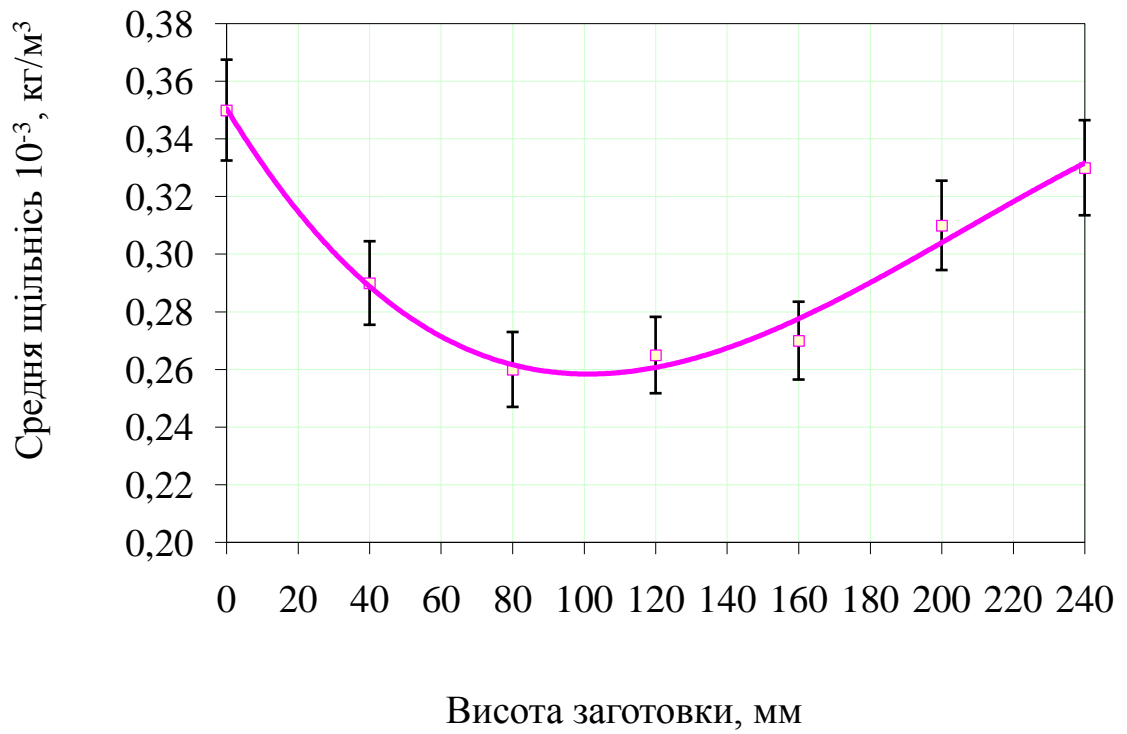


Рис. 3.21. Зміна щільності висушеної заготовки по висоті

Отримані результати дозволяють рекомендувати оптимальні значення вмісту кожного з компонентів водної суспензії, визначити технологічні режими зливу суспензії і сушки злитих осадів.

### Висновки до розділу 3

1. Методом седиментаційного аналізу встановлено швидкості осадження кожного компонента суспензії, граничні концентрації щільноупакованих частинок компонентів суспензії, що дозволяють прогнозувати щільність кінцевого матеріалу.

2. Розроблено математичну модель процесу зливу водної суспензії, що враховує швидкість витікання рідини і швидкість росту шару упакованих частинок. Розрахунковим методом визначено значення залишкового тиску, що склали  $0,1 \text{ кг/м}^2$  і величини гідростатичного напору, що дорівнює  $0,02 \text{ кг/м}^2$ . Встановлені значення величини залишкового тиску і гідростатичного напору забезпечують необхідний розподіл щільності по висоті зливої заготовки водної суспензії з заданим вмістом компонентів.

3. Встановлено параметри технологічного режиму сушіння зливої заготовки. Температура сушіння становить  $393 \text{ К}$ , залишковий тиск не більше  $0,1 \text{ кг/м}^2$ , час витримки при максимальній температурі 3 години.

4. Визначено розподіл щільності по висоті висушеної заготовки, що склав в нижній частині від  $0,3 \cdot 10^3$  до  $0,35 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ , в середній частині від  $0,26 \cdot 10^3$  до  $0,3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ , в верхніх шарах від  $0,25 \cdot 10^3$  до  $0,32 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ . Такий розподіл щільності дозволяє забезпечити рівномірність розподілу щільності за обсягом карбонізованої заготовки з розкидом  $\pm 0,01 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ .

5. Проведені дослідження дозволяють рекомендувати наступні геометричні характеристики вихідних компонентів: довжина вуглецевих волокон не більше  $900 \text{ мкм}$ ; пороутворювачів - не більше  $850 \text{ мкм}$ , ефективний діаметр частинок фенолоформальдегідної смоли не більше  $315 \text{ мкм}$ ; форполімеру не більше  $630 \text{ мкм}$ .

## РОЗДІЛ 4

### ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОЇ ОБРОБКИ НИЗЬКОЩІЛЬНОГО ВУГЛЕЦЬ - ВУГЛЕЦЕВОГО КОМПОЗИЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ З ПОРОУТВОРЮВАЧАМИ

#### **4.1 Моделювання процесів карбонізації з термохімічними змінами компонентів вуглець - вуглецевого композиційного матеріалу**

Проблема формування карбонізованих вуглецевих композиційних матеріалів із заданою структурою та фізико-механічними властивостями є актуальною, а методи розрахунку технологічних режимів отримання таких матеріалів становлять безсумнівний науковий інтерес [92, 111, 119].

Одним з ефективних методів створення в обсязі карбонізованих вуглецевих матеріалів заданої пористості з регульованою формою і розташуванням пор є введення пороутворювачів. Пороутворювачі повинні мати низький коксовий залишок, певний розмір, форму і розташування в обсязі вуглецевих композиційних матеріалів, відповідні необхідної пористості. В процесі сокарбонізації вуглецевих волокон, фенолоформальдегідної матриці і пороутворювачів, формується необхідна структура карбонізованих вуглецевих композиційних матеріалів [95].

У процесі карбонізації вуглецевих композитів відбуваються складні фізико-хімічні перетворення в обсязі полімерної матриці і пороутворювачів з утворенням коксового залишку. При цьому виділяються летючі газоподібні речовини різного хімічного складу і реалізуються процеси термохімічної усадки, температурного розширення і пороутворення. Таке різноманіття процесів обумовлює утворення мікротріщин, мікропор і формування поля структурних напружень.

Для розрахунку цих процесів можливе використання методів мікромеханіки композитів. При цьому класичні підходи мікромеханіки композитів доповнюються урахуванням процесів руйнування і зміни



властивостей компонентів як в результаті механічних навантажень, так і температурного впливу.

Моделювання процесу карбонізації базується на представленні вуглецевих композиційних матеріалів як мікронеоднорідного середовища класу В2. Для модельного середовища зі змінними властивостями в процесі термообробки фізичні рівняння можуть бути представлені в наступному вигляді:

$$\xi_{ij} = \sum_{k=1}^N Q_{ij\alpha\beta}^k \cdot (1 - \omega^k) \cdot \lambda_k \cdot \left[ \varepsilon_{\alpha\beta} - \sum_{k=1}^N b_{\alpha\beta}^k \cdot (1 - \psi^k) \cdot \lambda_k \cdot \Delta T \right], \quad (4.1)$$

де  $\xi_{ij}$ ,  $\varepsilon_{ij}$  – мікроструктурні напруги і деформації відповідно;

$Q_{ijmn}^k$  – випадкові модулі пружності  $k$ -того компонента вуглецевого композиційного матеріалу;

$\omega^k$  – випадкові термоструктурні функції, які встановлюють залежність пружних властивостей компонентів композиційного матеріалу від ступеня структурних перетворень при температурі  $T$ ;

$b_{ij}^k$  – випадкові коефіцієнти термічного розширення  $k$ -того компонента;

$\psi^k$  – випадкові термоусадочні функції, які встановлюють залежність термімічної усадки  $k$ -того компонента від температури карбонізації;

$T$  – температура процесу;

$N$  – кількість компонентів в вуглецевому композиційному матеріалі;

$\lambda^k$  – випадкова індикаторна функція [92].

В (4.1) і далі по повторюваним грецьким індексам проводиться підсумовування від 1 до 3.

У даній роботі для рівняння (4.1) розроблена методика побудови випадкових термоструктурних функцій  $\omega^k$ , яка представляється у вигляді добутку 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  $\Psi^k$  базується на розрахунково-експериментальному методі, для якого необхідно експериментальним шляхом встановити термохімічні усадки кожного компонента вуглецевого композиційного матеріалу [110].

Для оцінки зміни властивостей в процесі карбонізації композиційних матеріалів будується математична модель процесу карбонізації. Модель заснована на рішенні статистичної крайової задачі мікромеханіки композиційних матеріалів, яка дозволяє визначати мікроструктурні напруги і оцінювати рівень мікроструктурних перетворень, зміна властивостей і коефіцієнтів термохімічної усадки в компонентах композиційного матеріалу (вуглецевих волокнах, пороутворювача і матриці):

$$\xi_{i\alpha,\alpha} = 0; \quad (4.2)$$

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(\chi_{i,j} + \chi_{j,i}); \quad (4.3)$$

$$\xi_{ij} = \sum_{k=1}^N Q_{ij\alpha\beta}^k \cdot (1 - \omega^k) \cdot \lambda_k \cdot \left[ \varepsilon_{\alpha\beta} - \sum_{k=1}^N b_{\alpha\beta}^k \cdot (1 - \psi^k) \cdot \lambda_k \cdot \Delta T \right]; \quad (4.4)$$

$$\chi_i|_s = 0, \quad (4.5)$$

де  $\chi_i$  - вектор випадкових мікроструктурних переміщень;

$s$  - межа елементів першого порядку композиційного матеріалу;

$N$  - число компонентів у композиційному матеріалі;

$k$  - номер компонента композита ( $k = 1 \dots N$ );

$$\chi_{i,j} = \frac{\partial \chi_i}{\partial \chi_j}.$$

Рішення завдання (4.2.)...(4.5) знаходиться в переміщеннях і представляється у вигляді системи рівнянь:

$$C_{ij\alpha\beta} \cdot \chi_{\beta,\alpha}^0 = -\Pi_{ij}, \quad (4.6)$$

$$\text{де } C_{ij\alpha\beta} = \sum_{k=1}^N \langle \theta_{ij\alpha\beta}^k \rangle \cdot \langle \lambda^k \rangle;$$

$$\chi^0 = \chi - \langle \chi \rangle;$$

$$\Pi_{ij} = \sum_{k=1}^N \theta_{ij\alpha\beta}^k (1 - \omega^k) \cdot \lambda^k \cdot \left[ e_{\alpha\beta} - \sum_{k=1}^N b_{\alpha\beta}^k \cdot (1 - \psi^k) \cdot \lambda^k \cdot \Delta T \right] + \sum_{k=1}^N \theta_{ij\alpha\beta}^k \cdot \omega^k \cdot \chi_{\alpha,\beta}^0;$$

$e_{ij} = \langle \varepsilon_{ij} \rangle$  - макроскопічні деформації композиційного матеріалу;

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

Система (4.6) вирішується відносно флуктуацій мікродеформацій у вигляді:

$$\varepsilon_{ij}^0 = \int_V G_{i\varphi,j} \cdot \Pi_{\varphi\alpha,\alpha} dV, \quad (4.7)$$

де  $G_{ij}$  - тензор Гріна для ізотропногосередовища з обсягом  $V$ .

Усереднюючи рівняння (4.4) і виділяючи частину, відповідальну за пружні характеристики з урахуванням статистичної незалежності  $\omega^k$  от  $\lambda^k$  и  $\theta_{ijmn}^k$ , можна записати:

$$C_{ihmn}^I = \sum_{k=1}^N \left\{ \langle Q_{ijmn}^k \rangle \cdot \langle \lambda^k \rangle \cdot [1 - \langle \omega^k \rangle] + \langle \lambda^k \cdot \Phi_{ijmn}^0 \rangle \right\}; \quad (4.8)$$

де  $C_{ijmn}^I$  - мікроскопічні модулі пружності композиту;

$\Phi_{ijmn}^0$  - флуктуація тензора четвертого рангу, що залежить від властивостей компонентів композиту.

Виділяючи з рівняння (4.4) флуктуації мікронапруг  $\zeta_{ij}^0$ , отримаємо

$$\begin{aligned} \zeta_{ij}^0 = \sum_{k=1}^N \theta_{ij\alpha\beta}^{0,k} (1 - \langle \omega^k \rangle) & \left[ \lambda^k e_{\alpha\beta} + \varepsilon_{\alpha\beta}^0 \cdot \sum_{k=1}^N b_{\alpha\beta}^k (1 - \langle \psi^k \rangle) \lambda^k \cdot \Delta T \right] - \\ & - \sum_{i=1}^N C_{ij\alpha\beta}^k \cdot \omega^k \cdot \lambda^k \left[ e_{\alpha\beta} + e_{\alpha\beta}^0 \cdot \sum_{k=1}^N b_{\alpha\beta}^k (1 - \psi^k) \cdot \lambda^k \cdot \Delta T \right], \end{aligned} \quad (4.9)$$

де  $e_{\alpha\beta} = \langle \varepsilon_{\alpha\beta} \rangle$

Підстановкою рішення (4.7) в вираз (4.9) визначаються флуктуації мікронапруг. Дисперсії розподілу мікронапруг обчислюються за відомими формулами:

$$D_{ij}^{mn} = \langle \zeta_{ij}^0 \cdot \zeta_{mn}^0 \rangle. \quad (4.10)$$

Середні значення мікронапруг в компонентах композиту визначаються [109, 112]:

$$\sigma_{ij}^k = \sigma_{ij} + \langle \lambda^k \rangle^{-1} \langle \lambda^0 \cdot \zeta_{ij}^0 \rangle, \quad (4.11)$$

де  $\sigma_{ij}^k$  - середнє значення мікроскопічних напружень в компоненті з номером  $k$ ;

$\sigma_{ij}$  - макроскопічні напруги в композиті.

Дисперсія розподілу мікроструктурних напруг в компонентах композиту визначається з урахуванням (4.9) і (4.10):

$$D_{ij}^k = \langle (\zeta_{ij}^{0k})^2 \rangle = (\sigma_{ij})^2 + D_{ij}^{0k} + \langle \lambda^k \rangle^{-1} \cdot \left\{ \langle \lambda^{0k} \cdot (\zeta_{ij}^0)^2 \rangle + 2\sigma_{ij} \langle \lambda^{0k} \cdot \zeta_{ij}^0 \rangle \right\} - (\sigma_{ij}^k)^2. \quad (4.12)$$

Термоструктурні функції  $\omega^k$  задаються у вигляді:

$$\omega^k = \int_{T_0}^T \Omega^k(\zeta) \cdot F^k(T) dT, \quad (4.13)$$

де  $\Omega^k(\zeta)$ ,  $F^k(T)$  - випадкові функції, які залежать відповідно від рівня діючих напружень і температури.

Моментні функції, які залежать відповідно від рівня діючих напружень і температури

$$\langle \omega^k \rangle = \int_{T_0}^T \langle \Omega^k(\zeta) \rangle \langle F^k \rangle dT; \quad (4.14)$$

$$\langle (\omega^{0k})^2 \rangle = \int_{T_0}^T \langle [\Omega^{0k}(\zeta)]^2 \rangle \langle F^k \rangle^2 dT. \quad (4.15)$$

У виразах (4.14) і (4.15) середнє значення і дисперсія функції  $\Omega^k(\zeta)$  задаються з урахуванням рівнянь (4.11) и (4.12):

$$\langle \Omega^k(\zeta) \rangle = P^k = 1 - \frac{1}{(2\pi \cdot D_{ij}^k)^{0,5}} \cdot \int_{\sigma_B^-}^{\sigma_B^+} \exp\left[-\frac{(x - \sigma_{ij}^k)^2}{2D_{ij}^k}\right] dx; \quad (4.16)$$

$$\langle (\Omega^{0,k}(\zeta))^2 \rangle = P^k (1 - P^k), \quad (4.17)$$

де  $\sigma_B^+$ ,  $\sigma_B^-$  - межа міцності компонентів композиту при розтягуванні і стисненні відповідно.

Для полімерної матриці і пороутворювачів моментні функції першого і другого порядку для  $F^k(T)$  представляються як

$$\langle F^k(T) \rangle = \sum_{i=1}^Q \varphi_i^k \cdot \exp\left[\frac{\delta_i^k (T_i - T_n)}{R \cdot T}\right]; \quad (4.18)$$

$$\langle F^{0k^2}(T) \rangle = \sum_{i=1}^Q h_i^k \cdot \exp \left[ \frac{f_i^k (T_i - T_n)}{R^2 \cdot T^2} \right]^2, \quad (4.19)$$

де  $Q$  - число характеристичних температурних точок, при яких змінюється характер залежності пружних властивостей від температури;

$\varphi_i, \delta_i, h_i, f_i$  – 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  $\psi^k$  з рівняння (4.1), що встановлюють залежність зміни термоструктурних усадок компонентів композиту від температури, можна представити у вигляді виразів:

$$\langle \psi_{(T)}^k \rangle = \sum_{i=1}^Q \eta_i^k \cdot \exp \left[ \frac{\Delta_i^k (T_i - T_n)}{R \cdot T} \right]; \quad (4.20)$$

$$\langle (\psi^{0k})^2 \rangle = \sum_{i=1}^Q \gamma_i^k \cdot \exp \left[ \frac{Y_i^k (T_i - T_n)}{R^2 \cdot T^2} \right]^2. \quad (4.21)$$

де  $\eta_i, \Delta_i, \gamma_i, Y_i$  - параметри термоусадочних функцій компонентів.

Розроблена модель дозволяє з використанням спеціально створеної програми (додаток Б) здійснювати на вибір обробку експериментальних даних, визначати середні значення і дисперсії мікронапруг в компонентах вуглецевих композиційних матеріалів, виконувати оцінку пошкодженості компонентів, оцінювати зміна пружних властивостей, коефіцієнтів термохімічної усадки і лінійного термічного розширення композиту для довільних температур карбонізації вуглецевих композиційних матеріалів в залежності від рівня діючої температури.

## 4.2 Визначення параметрів термоусадочних функцій

Вводячи в суспензію, що готують, поряд з вуглецевим волокном, порошком ФФСі порошком спіненого форполімеру, органічні наповнювачі в якості пороутворювачів можна регулювати щільність і пористість заготовок.

На формування пористої структури ВВКМ істотний вплив роблять технологічні параметри отримання того чи іншого наповнювача, і особливість молекулярної структури сировини. Залежно від обраного пороутворювача в кінцевому матеріалі утворюються пори різного розміру, форми і призначення. При введенні наповнювача волокнистої структури пори після карбонізації в основному мають лінійний характер, тобто стають транспортними [94, 107-109].

При додаванні пороутворювача у вигляді гранул або порошку після карбонізації утворюються пори сферичної форми. Відомо, що наявність пористості в вуглецевих матеріалах впливає на їх фізико-механічні властивості (міцність, модуль пружності, електроопір, теплопровідність і ін.).

В якості органічних наповнювачів для досліджень були обрані органічні матеріали - пороутворювачіщо мають низький коксовий залишок. Введення органічних пороутворювачів дозволяє отримувати ВВКМ методом зливу водної суспензії матеріали з щільністю до  $0,2 \text{ г/см}^3$ . Залежно від обраного порообразователя в кінцевому матеріалі утворюються пори різного розміру, форми, призначення [95].

На першому етапі дослідницької роботи по отриманню пористого матеріалу вивчалися різні органічні матеріали - бавовняні волокна, поліетиленові волокна, деревні волокна, віскозні волокна, деревне борошно.

Навішування підготовлених матеріалів були карбонізованого в лабораторній печі без доступу повітря при температурі 1123 К за наступним технологічним режимом:

- нагрів печі до 773 К;
- витримка при цій температурі протягом 1 години;
- наступне нагрівання до 1 123 К;
- витримка протягом 1 години;
- охолодження печі.

У таблиці 4.1 наведені дані про щільність вихідних матеріалів і втрати маси досліджених зразків до і після карбонізації.

Таблиця 4.1

## Властивості досліджуваних матеріалів

Матеріал	Лінійна щільність, текс	Втрата маси при карбонізації, %
Бавовняне волокно (ТУ У 00306756.003-97)	0,19	81
Віскозне волокно марки В	184	83,5

В процесі сокарбонізації вуглецевих волокон, фенолоформальдегідної матриці і пороутворювачів формується пориста структура вуглецевих композиційних матеріалів. При карбонізації вуглепластикових заготовок з вуглепластика фенолоформальдегідні матриця змінює свої фізико-механічні характеристики.

Для дослідження фізико-механічних перетворень в фенолоформальдегідної матриці виготовлялися зразки за такою технологічною схемою:

- отримання форполімеру (нагрів до температури 368 К і витримка 45 хв);
- приготування преспорошку (помел форполімеру до порошку з розмірами не більше 0,2 мм);
- пресування заготовок зразків (питомий тиск пресування 30 МПа, температура пресування 453 К, час витримки при температурі і тиску - 120 хв);
- механічне вирізання зразків (довжина – 60мм, ширина – 15мм, товщина - 7 мм).

Процес карбонізації реалізований в середовищі захисного газу (азот) зі швидкістю нагріву 6 ... 8 К/хв до температури 1273 К. усадки зразків визначали періодично через кожні 373 К.

На рисунку 4.1 представлені об'ємні і лінійні усадки фенолоформальдегіду в процесі карбонізації.

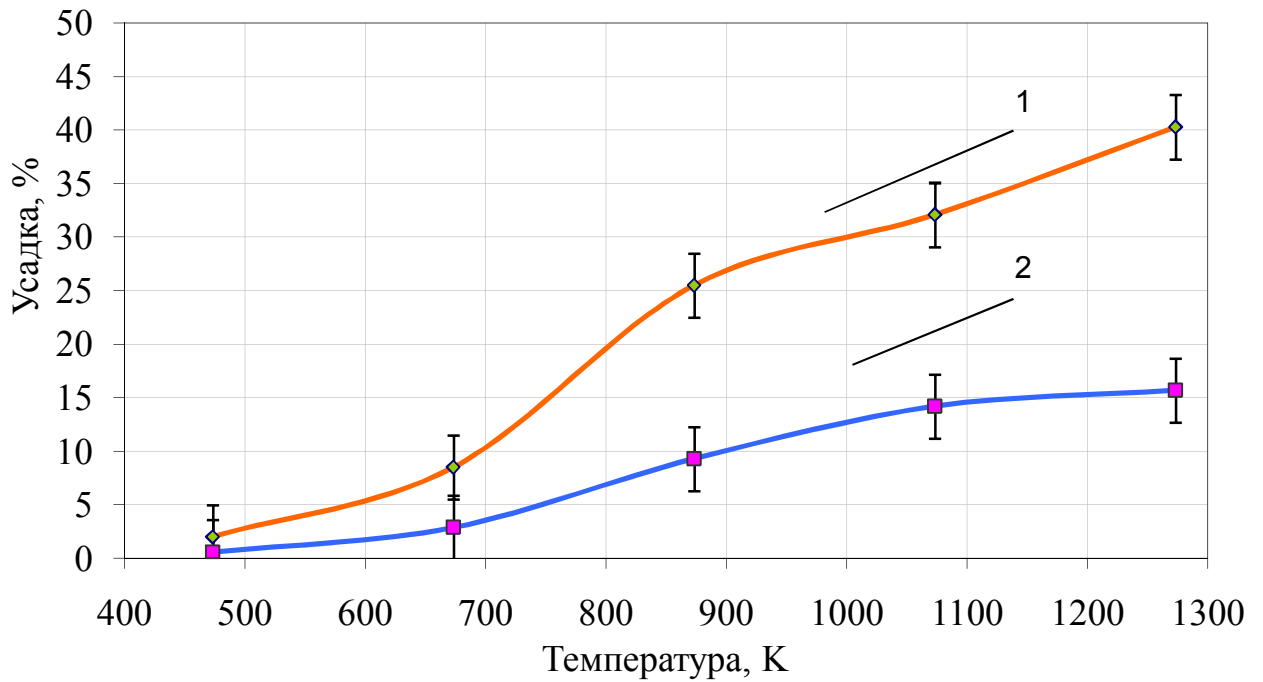


Рис. 4.1. Усадки ствердженої фенолоформальдегідної смоли в процесі карбонізації: 1 – об'ємні усадки; 2 – лінійні усадки

Як видно з представленого графіка об'ємні і лінійні усадки ФФС при карбонізації мають три характерні температури. При карбонізації смоли до 673 К йде незначне збільшення значень усадки, з підвищенням температури до 873 К йде різке збільшення значень величини усадки. При подальшому підвищенні температури карбонізації до 1073 К усадка ФФС відбувається більш плавно.

Для визначення параметрів усадки для матеріалів - пороутворювачів з підвищенням температури карбонізації проводилися наступні дослідження. Підготовлені зразки кожного з матеріалів - пороутворювачів завантажувалися в термостійкий тигель і містилися в лабораторну піч. Процес карбонізації проводили в середовищі захисного газу (азот) зі швидкістю нагріву 6...8 К/хв до температури 1123 К по наступному режиму [96]:

- нагрів до 773 К;



- витримка при цій температурі протягом 1 години;
- подальше нагрівання до +1123 До;
- витримка при цій температурі протягом 1 години;
- охолодження печі разом із зразками.

Усадки зразків, що карбонізуються, визначали періодично через кожні 100 К (рис. 4.2).

Представлені на рисунку 4.2 результати проведених експериментів показують, що усадки всіх досліджуваних матеріалів пороутворювачів збільшуються зі збільшенням температури. З аналізу даних рисунку 4.1 і 4.2 значення параметрів у формулах (4.20) і (4.21) приймуть значення, представлені в таблиці 4.2 і 4.3.

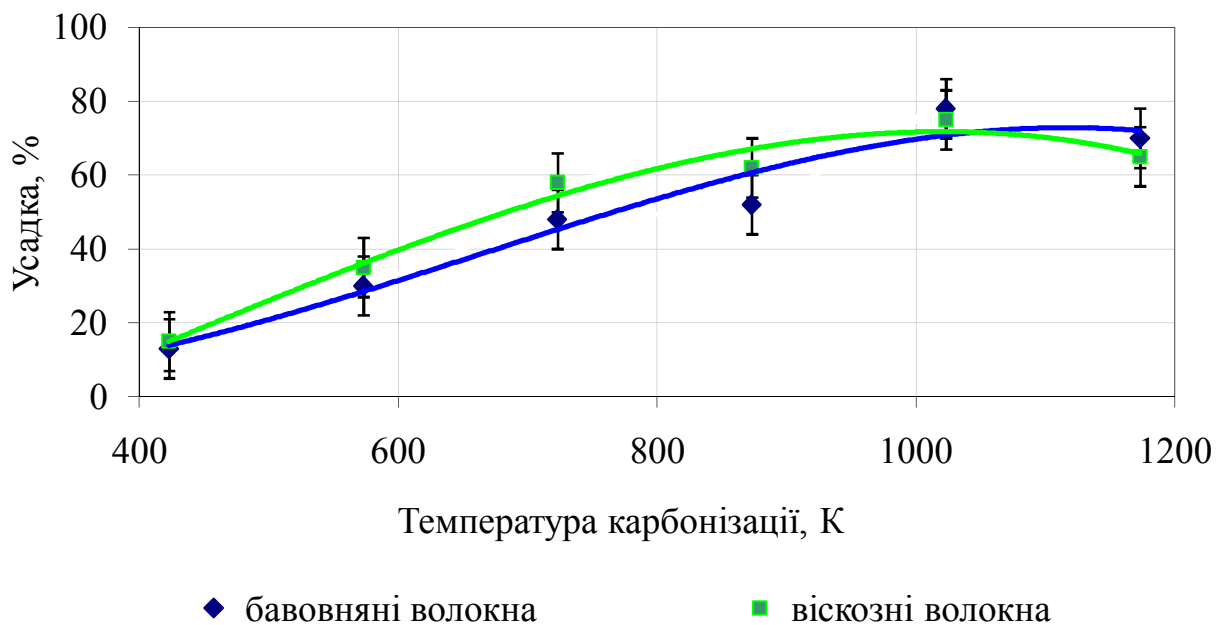


Рис. 4.2. Усадка пороутворювачів в процесі карбонізації

Таблиця 4.2

Параметри термоусадочних функцій для фенолоформальдегідної смоли

	Q	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	$\Delta_i^k$	$\eta_i^k$	$Y_i^k$	$\gamma_i^k$
ФФС (СФ-010)	1	450	650	-0,78808	2,086057	0,136935	0,299999
	2	650	1000	-1,8468	4,508225	0,119592	1,199997
	3	1000	1250	-0,08632	13,03379	0,084796	1,299999

Параметри термоусадочних функцій для матеріалів-пороутворювачів

	Q	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	$\Delta_i^k$	$\eta_i^k$	$Y_i^k$	$\gamma_i^k$
Віскозне волокно марки В	1	420	800	-4,83985	27,09312	0,067101	5,999975
	2	800	980	-0,05138	62,08627	0,18073	6,999999
	3	980	1180	0,029414	71,94803	0,17853	6,999992
Бавовняне волокно (ТУ У 00306756.003-97)	1	420	956	-8,86432	62,38047	0,018981	11,99998
	2	956	1180	-0,02027	71,04057	0,042383	7,099998

### 4.3 Визначення параметрів термоструктурних функцій

Для визначення модулів пружності волокнистих компонентів суспензії використовувався прилад УК-10 П і методика, представлена в розділі 2, п. 2.2.2 і 2.2.4. Результати по визначенню модуль пружності волокнистих матеріалів і спіненого порошку фенолоформальдегідної смоли (форполімеру) представлені на рисунку 4.3.

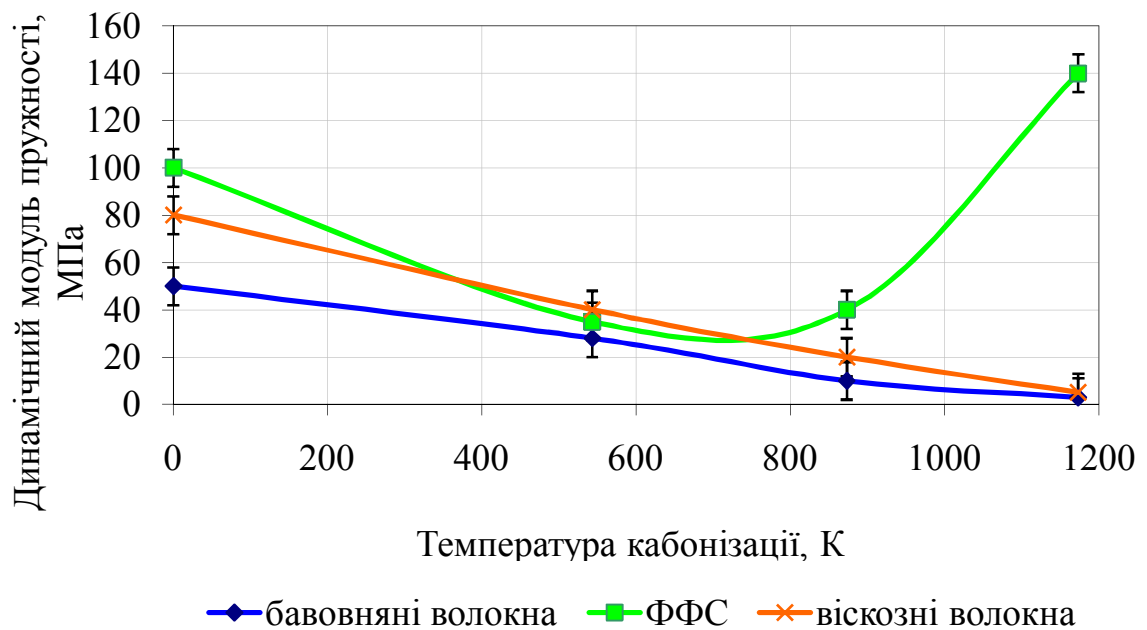


Рис. 4.3. Зміна пружних характеристик компонентів в процесі карбонізації

Як видно з наведених кривих динамічний модуль матеріалів-пороутворювачів з підвищенням температури поступово зменшується і до 1200 К стає практично постійним і мінімальним. Характеристика динамічного модуля пружності спіненої фенолоформальдегідної смоли (форполімеру) характеризується мінімумом при температурі близько 700 К. До цієї температури динамічний модуль пружності плавно знижується. При подальшому підвищенні температури динамічний модуль пружності зростає і досягає 140 МПа.

Для визначення міцності матеріалів проводилися випробування за методикою, описаною в розділі 2 п. 2.2.4, 2.3.1. Результати проведених експериментів представлені на рисунку 4.4.

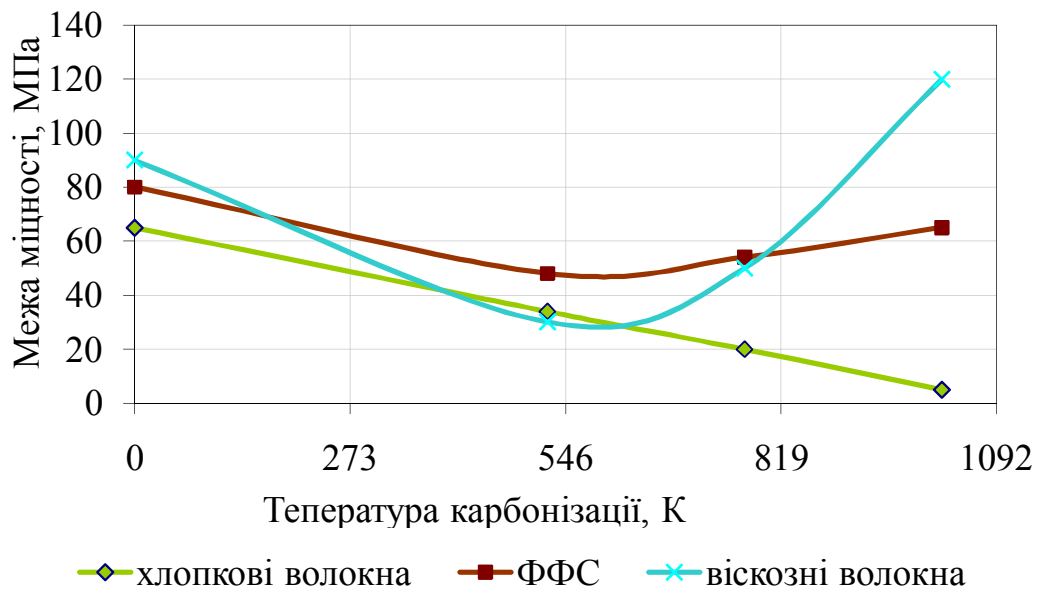


Рис. 4.4. Характеристики міцності компонентів суспензії

Як видно з наведених залежностей міцності компонентів суспензії з підвищенням температури поступово зменшуються і з 700 до 1000К стають практично постійним і достатнім для забезпечення міцності кінцевого матеріалу.

Межа міцності для спіненого ФП з початком підвищення температури і до 523 К знижується. За температури вище 500 К починається процес утворення предструктурискловуглецю, в зв'язку з чим, його міцності

падають, але з подальшим підвищенням температури її міцність значно зростає в зв'язку з утворенням жорсткого полімеру сітчастої структури скловуглецю з високою міцністю [95].

За даними кривих, представлених на рисунках 4.3 і 4.4 з використанням методу регресійного аналізу (див. п. 2.5) визначили значення параметрів у функціях (4.18 і 4.19), які представлені в таблиці 4.4.

Таблиця 4.4

Параметри термоструктурних функцій для компонентів  
низькощільного вуглець - вуглецевого композиційного матеріалу

	Q	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	$\delta_i^k$	$\varphi_i^k$	$f_i^k$	$h_i^k$
ФФС	1	293	750	5,720519	34,19183	0,019677	9,99997
	2	750	1073	37,44899	7,473621	0,098157	4,999992
	3	1073	1273	-265,957	11269,24	0,456389	6,999984
Віскозне волокно марки В	1	293	700	8,042283	21,65334	0,023535	8,999971
	2	700	1100	63,38243	0,500189	0,080127	4,999991
Бавовняне волокно (ТУ У 00306756.003- 97)	1	293	900	6,652676	9,909938	0,010162	5,999988
	2	900	1100	356,9315	0,001222	0,266947	2,999994

Дані таблиць 4.2, 4.3, 4.4 дозволяють визначити пружні, характеристики міцності та усадки для низькощільного вуглець - вуглецевого композиційного матеріалу в процесі карбонізації.

#### 4.4 Формування властивостей низькощільних вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів в процесі карбонізації

Висаджені і висушені зразки з різними пороутворювачами піддавались процесу карбонізації в лабораторній печі в середовищі азоту. Швидкості нагріву задавалися  $(6 \pm 2)$  К / хв. Після карбонізації експериментальним шляхом визначалися щільність, пористість, усадка, межа міцності на стиск, модуль пружності. Структурний склад і властивості досліджених низькощільних вуглець - вуглецевих композиційних матеріалів представлений в таблиці 4.5, 4.6, 4.7 і на рисунку 4.5, 4.6, 4.7.

З даних таблиці можна зробити висновок, що при співвідношенні компонентів по третьому типу рецептури щільність карбонізованого матеріалу з вмістом пороутворювача 10% дає щільність рівну  $0,21 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

Таблиця 4.5

Дослідження щільності карбонізованих вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів

Тип рецептури	Вміст компонентів системи, %				Експериментальна щільність матеріалу $\times 10^3$ , кг/м <sup>3</sup>
	УВ	ФФС	ВФП	Пороутворювач	
1	18	32	25	25	210
	24	36	20	20	190
	31	39	15	15	290
	40	40	10	10	190
	55	35	5	5	250
2	20	30	25	25	190
	21	39	20	20	180
	35	35	15	15	240
	40	40	10	10	260
	55	35	5	5	290

3	10	40	25	25	170
	25	35	20	20	180
	30	40	15	15	230
	48	32	10	10	210
	55	35	5	5	240
4	10	40	25	25	240
	30	30	20	20	310
	30	40	15	15	230
	45	35	10	10	210
	55	35	5	5	230

Таблиця 4.6

## Властивості карбонізованого матеріалу с пороутворювачами

Тип рецептури	Щільність матеріалу до карбонізації, $\times 10^3$ , кг/м <sup>3</sup>	Щільність карбонізованого матеріалу $\times 10^3$ , кг/м <sup>3</sup>	Пористість карбонізованого матеріалу, %		
			Загальна	Відкрита	Закрита
1	480	310	84	41	43
	510	350	82	48	34
	550	390	79	33	46
	570	290	85	50	35
	620	250	87	62	25
2	370	190	90	47	43
	390	180	91	50	41
	540	240	87	43	44
	440	260	86	54	32
	520	290	85	53	32
3	290	170	91	69	22
	310	180	91	73	18

Тип рецептури	Щільність матеріалу до карбонізації, $\times 10^3$ , кг/м <sup>3</sup>	Щільність карбонізованого матеріалу $\times 10^3$ , кг/м <sup>3</sup>	Пористість карбонізованого матеріалу, %		
			Загальна	Відкрита	Закрита
	420	230	88	70	18
	360	210	89	69	20
	410	240	87	52	35
4	340	240	87	62	25
	420	310	84	60	24
	490	230	88	63	25
	460	210	89	65	24
	450	230	88	48	40

Таблиця 4.7

Розрахункові і експериментальні дані по визначенню властивостей  
низкощільного ВВКМ (вміст пороутворювача 20%)

Температура, К	Щільність в процесі карбонізації $\times 10^3$ , кг/м <sup>3</sup>	Модуль пружності, МПа		Межа міцності на стиск, МПа		Усадка, %	
		Розрахунок	Експеримент	Розрахунок	Експеримент	Розрахунок	Експеримент
293	0,36	107	100,0	0,22	0,20	0	0
373	0,36	98	100,0	0,18	0,20	0	0
473	0,36	95	100,0	0,17	0,20	0,87	1,00
573	0,33	92	90,0	0,20	0,18	2,25	3,00
673	0,30	96	95,0	0,25	0,25	5,60	5,00
773	0,27	127	130,0	0,45	0,33	9,50	9,00
873	0,25	143	140,0	0,38	0,41	14,20	13,00
973	0,24	190	190,0	0,57	0,68	19,60	21,00
1073	0,20	246	250,0	0,88	0,91	23,10	24,00
1173	0,20	309	300,0	1,13	1,10	24,40	24,00

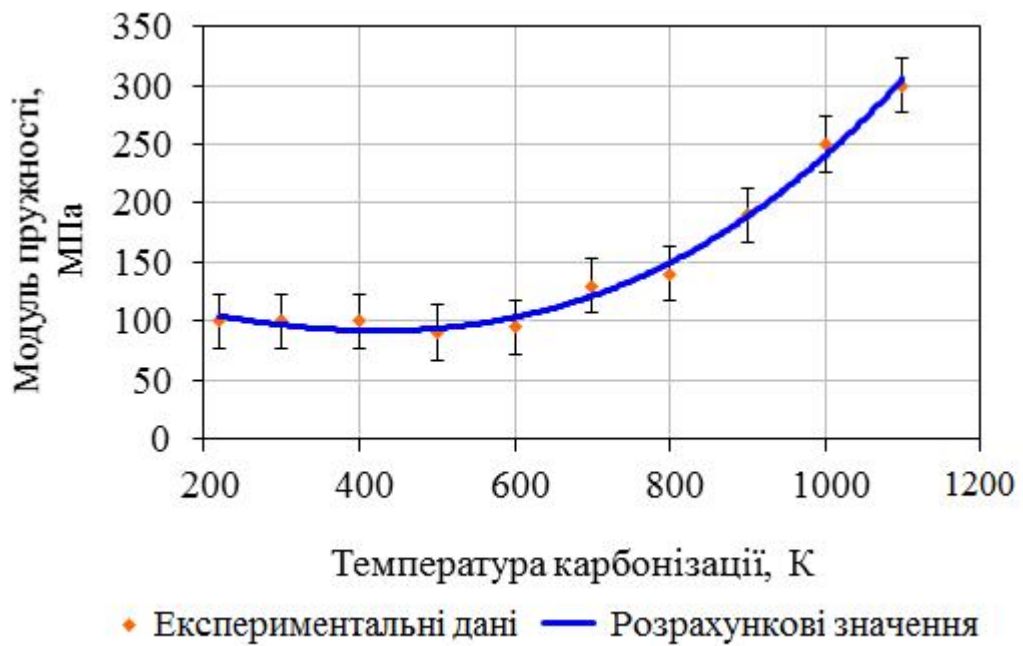


Рис. 4.5. Зміна модуля пружності низкощільного ВВКМ від температури карбонізації

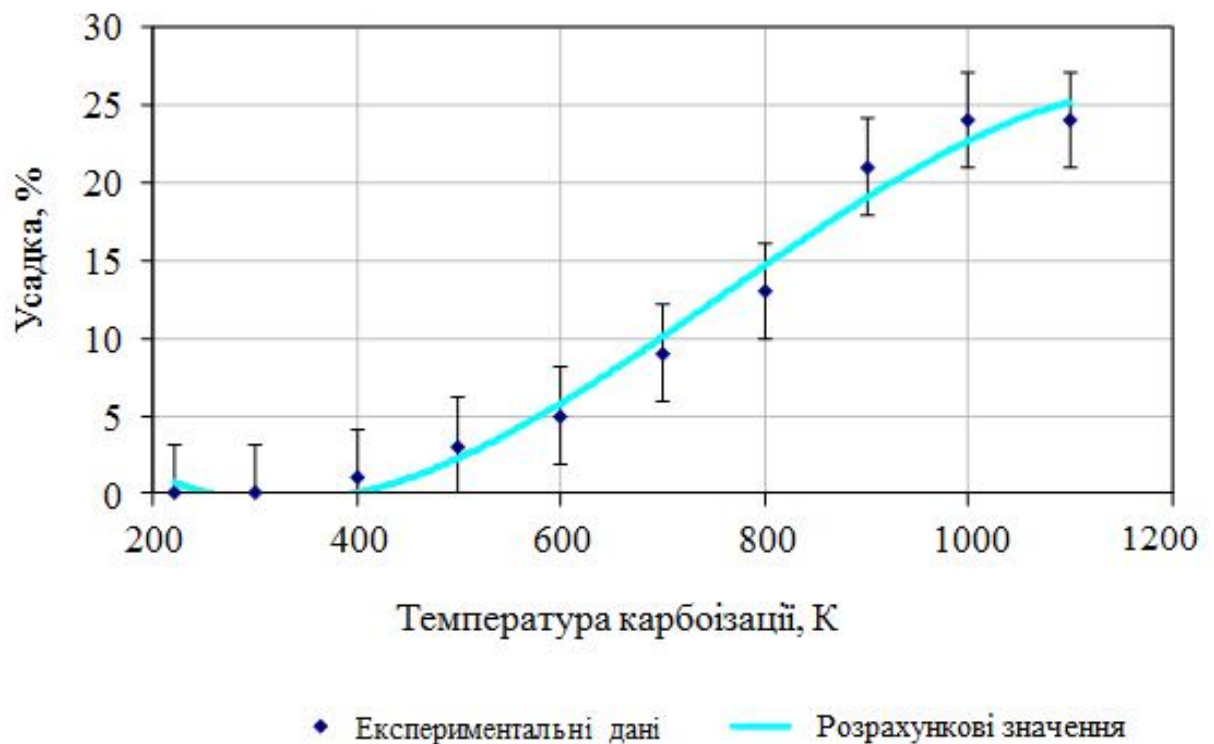


Рис. 4.6. Залежність усадки низько щільного ВВКМ від температури карбонізації



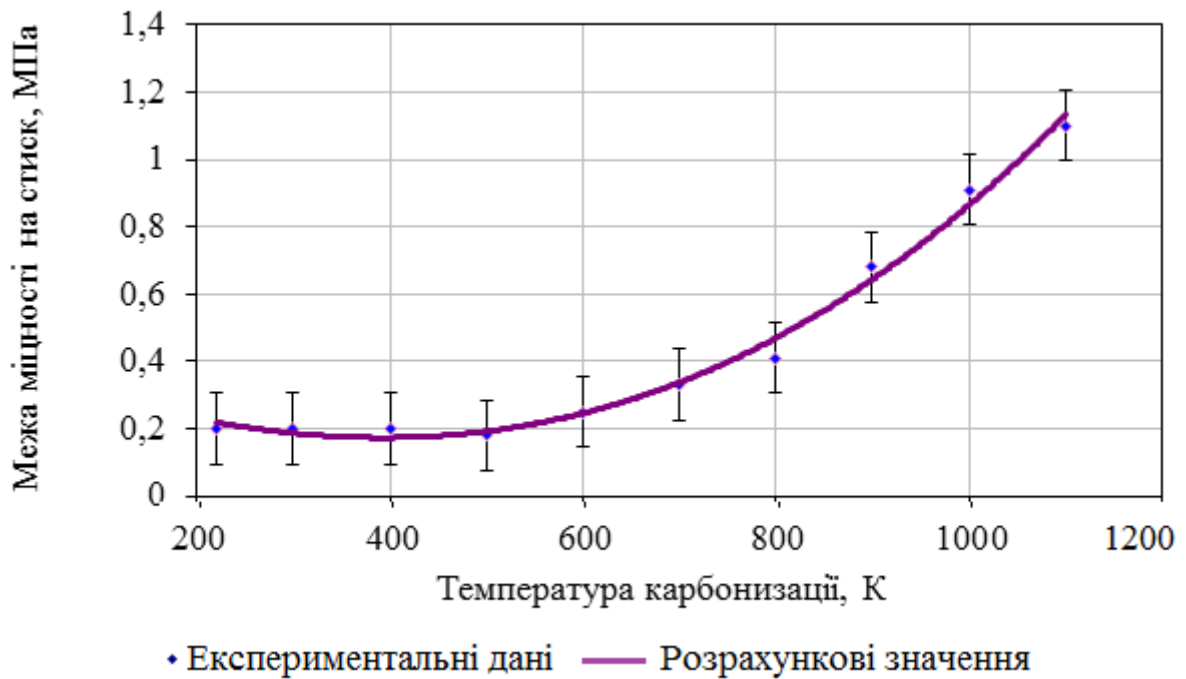


Рис. 4.7. Зміна межі міцності на стиск низько щільного ВВКМ від температури карбонізації

Представлені в таблиці 4.7 і на рисунку 4.5, 4.6, 4.7 дані і розроблена математична модель процесу карбонізації композиційного матеріалу з урахуванням термохімічних перетворень його компонентів дозволяють прогнозувати властивості матеріалу що одержується.

Так, з рисунку 4.5 видно, що модуль пружності композиційного матеріалу з підвищенням температури збільшується. Найбільш різке збільшення значення модуля пружності відбувається після досягнення температури 873 К. До цієї температури модуль пружності матеріалу змінюється незначно.

Зміна усадки низькощільного ВВКМ обумовлено термохімічними перетвореннями, що відбуваються з компонентами композиційного матеріалу в процесі карбонізації. До температури 473 К відбуваються зміни в матеріалах - пороутворювача, з підвищенням температури починають виділяти газоподібні речовини - результат перетворення матричного матеріалу – фенолформальдегідної смоли – в полімер сітчастої структури.

По досягненню температури 1073 К усадка матеріалу змінюється незначно. Міцність композиційного матеріалу в процесі карбонізації різко змінюється після 673 К і досягає свого максимального значення  $\sim 1,2$  МПа при температурі 1273 К.

#### 4.5 Дослідження структури і властивостей низькощільних вуглець - вуглецевих композиційних матеріалів

Основним застосуванням низькощільного вуглець - вуглецевого композиційного матеріалу з низькою щільністю є створення теплового опору між робочою зоною печі і металевим корпусом. Тому найважливішим властивістю низькощільного ВВКМ є його теплопровідність. На рисунку 4.8 представлена залежність коефіцієнтів теплопровідності низькощільного вуглець - вуглецевого композиційного матеріалу з різною щільністю [110].

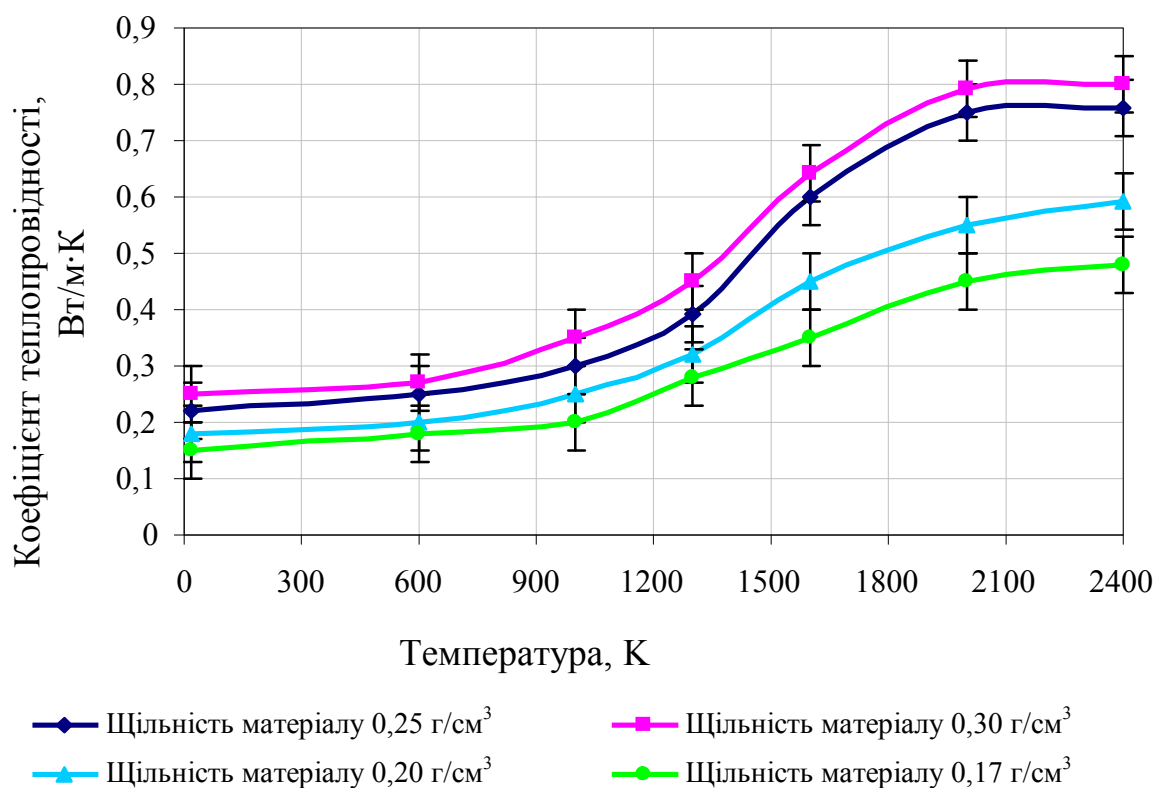


Рис. 4.8. Залежність коефіцієнта теплопровідності матеріалу від температури

Структура порового простору низькощільного ВВКМ істотно впливає на такі властивості як теплопровідність, газопроникність, електропровідність, звукопровідність, адсорбційна здатність.

Основні фізико-механічні характеристики низькощільного ВВКМ представлені в таблиці 4.8.

Таблиця 4.8

## Фізико-механічні властивості низькощільного ВВКМ

Найменування	Матеріал, отриманий на основі ВВ, ФФС та форполімеру, методом злива	Матеріал, отриманий на основі ВВ, ФФС та матеріалів пороутворювачів, методом злива
Щільність матеріалу (удавана) $10^3$ , кг/м <sup>3</sup>	0,21 – 0,30	0,17 – 0,21
Температурний коефіцієнт лінійного розширення, 1/К	$(4,5 – 5,5) \cdot 10^{-6}$	$(4,3 – 5,3) \cdot 10^{-6}$
Межа міцності на стиск перпендикулярно площині злива, МПа, паралельно площині злива, МПа	0,8-1,2 0,95-1,3	0,7-1,1 0,84-1,25
Вміст вуглецю, % мас., не менш	99,6	99,6

Атомно - емісійний аналіз низькощільного ВВКМ проведено за методикою, представленою в розділі 2 п. 2.4. Результати аналізу представлені в таблиці 4.9.

Залежно від значення щільності низькощільного матеріалу можуть визначатися і можливі області застосування таких матеріалів. Структура отриманого низькощільного ВВКМ представлена на рисунку 4.9. Структура з поверхневим зміцненням низькощільного ВВКМ представлена на рисунку 4.10.

## Результати атомно-емісійного аналізу низькощільного ВВКМ

Елемент	Вміст, % мас.
Алюміній	$3 \cdot 10^{-3}$
Кремній	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Магній	$< 3 \cdot 10^{-4}$
Мідь	$< 1 \cdot 10^{-5}$
Залізо	$4 \cdot 10^{-3}$
Марганець	$4 \cdot 10^{-5}$
Нікель	$< 1 \cdot 10^{-3}$
Хром	$3 \cdot 10^{-4}$
Бор	$2 \cdot 10^{-3}$
Титан	$3 \cdot 10^{-4}$

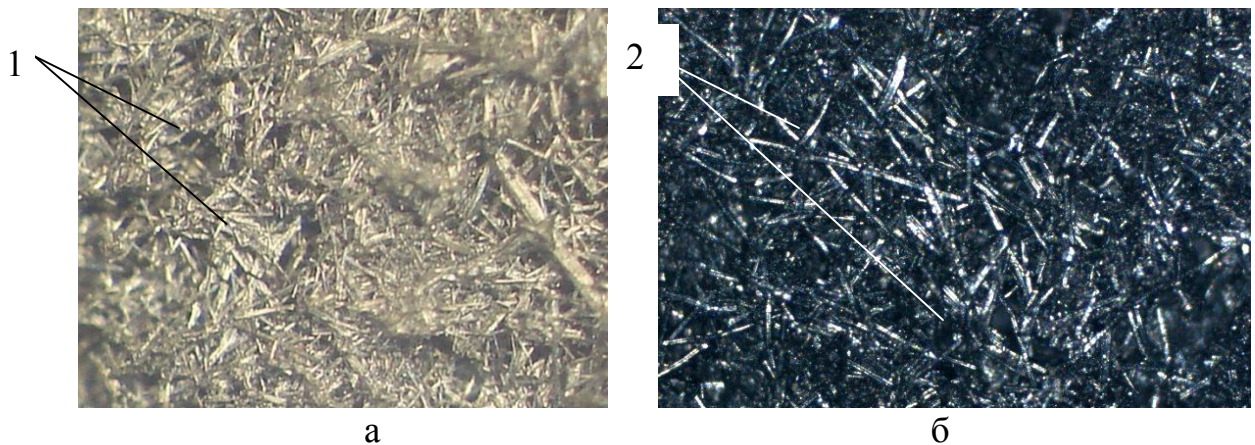


Рис. 4.9. Структура низькощільного ВВКМ: 1 – вуглецеве волокно; 2 – пори: а)  $\times 10$ ; б)  $\times 20$

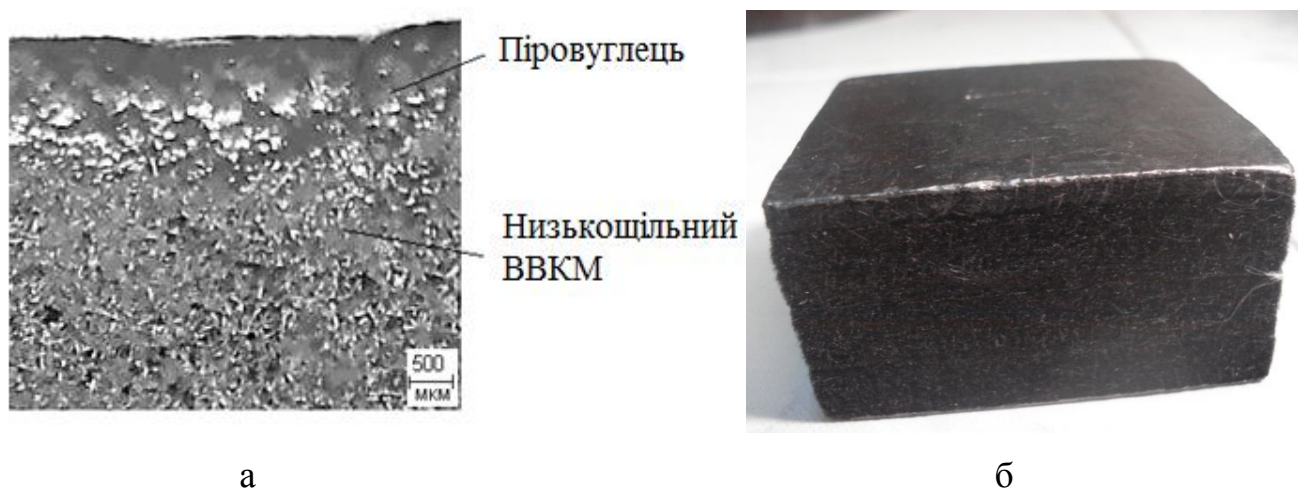


Рис. 4.10. Структура низькощільного ВВКМ с поверхневим шаром з піровуглецю (а) та вуглецевої фольги (б)

У матеріалі з пористістю до 85%, переважають пори з розвиненою поверхнею, тобто відкриті і наскрізні, отримані введенням пороутворювачів волокнистої структури.

Такий низькощільний матеріал можна використовувати в промисловості для тонкої очистки повітряно-пилових викидів. Імовірно використання низькощільного ВВКМ призведе до зниження кількості викидів найдрібніших частинок пилу на 20...35% простий добавкою фільтрів з низькощільного ВВКМ в існуючу систему пило, газоочистки, що не збільшивши при цьому витрати електроенергії на роботу очисних споруд, і зміни конструкції фільтрів. Недоліком такого застосування низькощільного матеріалу є регенерація фільтрів з ВВКМ. При активації паром протягом 15...30 хвилин різко зростають сорбційні властивості. Активовані таким методом матеріали використовують для очищення промислових стоків від органічних речовин що складно видаляються

#### **Висновки до розділу 4**

1. Розроблено математичну модель процесу карбонізації, яка дозволяє розраховувати зміни пружних і міцності низькощільного ВВКМ в процесі нагрівання.

2. Розрахунково-експериментальним шляхом визначені статистичні параметри випадкових термоструктурних і термозбіжних функцій для смоли СФ-010 і матеріалів - пороутворювачів.

3. За допомогою запропонованої математичної моделі проведено розрахунок основних фізико-механічних і хімічних властивостей низькощільного ВВКМ. Отримані розрахункові дані підтверджуються експериментальними дослідженнями за допомогою розроблених і стандартних методик. Так, модуль пружності низькощільного ВВКМ в процесі карбонізації з підвищенням температури збільшується і після закінчення процесу досягає значення 300 МПа. Межа міцності матеріалу

після процесу карбонізації становить 1,1 МПа.

4. Експериментальним шляхом визначено щільність і пористість серії експериментальних зразків отриманих за запропонованими рецептурами. При співвідношенні компонентів по третьому типу рецептури щільність карбонізованого матеріалу з вмістом пороутворювача 10% дає щільність рівну  $0,21 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

Регулюючи вміст компонентів, і, підбираючи тип пороутворювача, формується необхідна структура і властивості матеріалу.

## РОЗДІЛ 5

### ЗАСТОСУВАННЯ НИЗЬКОЩІЛЬНИХ ВУГЛЕЦЬ - ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Вуглецеві матеріали в якості теплоізоляції теплових вузлів, при проведенні високотемпературних процесів, використовуються за необхідності стійкої підтримки температури і забезпечення високої чистоти продукту, що виробляється.

Як показано у ряді досліджень [85, 97] придатність і необхідні експлуатаційні параметри теплоізоляції можна оцінити по зміні коефіцієнта теплопровідності матеріалів, що використовують в необхідному інтервалі температур.

Так, в роботі [85] оцінка коефіцієнта теплопровідності робилася в напівпромислової печі з внутрішнім робочим діаметром 200 мм, заввишки 600 мм, з товщиною теплоізоляційного шару 120 мм, гранична температура складала 2473 К. В таблиці 5.1 приведені результати усередненого коефіцієнта теплопровідності випробовуваних матеріалів при різних температурах.

З приведених в таблиці даних виходить, що зміна теплопровідності отриманого низькощільного ВВКМ в інтервалі температур 873...2073 К має найменше значення.

У карбонізованих при 1273 К матеріалів на основі вуглецевих мікросфер і фенольної смоли з щільністю  $0,19...0,23 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> неможливо управляти міцністю і температуропровідністю. Використання таких матеріалів в системах екранної теплоізоляції знижує її ефективність [98, 99, 114-116].

Завдяки своїм унікальним властивостям (термостійкість, висока хімічна стійкість у багатьох окислювальних середовищах, легка механічна оброблюваність, можливість забезпечення високої міри просочення

розплавами металів або кремнію), області використання низькощільних ВВКМ увесь час розширюються.

Таблиця 5.1

Коефіцієнти теплопровідності теплоізоляційних матеріалів  
(за результатами випробувань в напівпромислової печі) [85]

Найменування матеріалу	Коефіцієнт теплопровідності Вт/(м·К), при різних температурах						
	873	1073	1273	1573	1773	1873	2073
Графітова крупка	0,776	0,864	1,325	1,629	1,962	2,160	2,475
Повсть ВПП- 66-200	0,654	0,780	1,050	1,270	1,500	1,630	1,900
Пенококс ВК- 20	0,643	0,656	1,060	1,330	4,050	4,460	5,260
УУКМ, фірма ІКМ	0,083	0,106	0,123	0,178	0,253	0,270	0,317
Сажа	-	0,120	0,160	0,220	-	-	-
Повсть графітована	-	0,140	0,210	0,320	-	-	-
УКМН 14	0,060	0,090	0,140	0,180	0,230	0,360	0,440
<b>Низькощільний ВВКМ, (<math>\rho=0,17</math> г/см<sup>3</sup>)</b>	<b>0,18</b>	<b>0,183</b>	<b>0,186</b>	<b>0,223</b>	<b>0,283</b>	<b>0,311</b>	<b>0,400</b>

Використання низькощільних ВВКМ, що мають низьку теплоємність, в електровакуумному устаткуванні, дозволяє різко збільшити його продуктивність (за рахунок скорочення часу на нагрів і охолодження), збільшити робочий простір камер установок (за рахунок зменшення об'єму теплоізоляції). Досить ефективно використання низькощільних ВВКМ в техніці високих температур, у тому числі, для екранування деталей оснащення теплових вузлів і пристроїв, робочим середовищем яких є інертні гази або водень.

На основі низькощільних ВВКМ можуть бути виготовлені термоміцнісні ерозійностійкі матеріали, що отримують шляхом просочення кремнієм або іншими карбідоутворюючими елементами при високих



температурах. Вироби на основі таких матеріалів мають досить широке застосування [24, 43, 50].

### **5.1 Практика використання низькощільних вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів (за результатами проведених досліджень)**

Останніми роками досить широке застосування низькощільні ВВКМ знайшли в конструкціях теплових вузлів установок для отримання монокристалів напівпровідникових (Si, Ge, GaAs, InSb) і діелектричних матеріалів [100].

#### **5.1.1 Теплові вузли для процесів вирощування монокристалів кремнію**

Сучасна установка для вирощування монокристалів кремнію по методу Чохральського є складним комплексом технічних засобів, який складається з камери з механізмами обертання і переміщення верхнього і нижнього штоків, вакуумного агрегату, системи електроживлення, блоку очищення, подання і регулювання витрати інертного газу, блоку водяного охолодження і системи автоматичного управління процесом. Основні технічні параметри вітчизняних установок: встановлена потужність 160 кВА, середовище вирощування - потік аргону (азоту в суміші з аргоном) при тиску в камері 1,33 кПа, максимальна температура на нагрівачі 1870 К, довжина монокристала - до 1500 мм.

Тепловий вузол включає підставку під кварцовий тигель, нагрівач, систему екранів. Конструкція теплового вузла практично визначає температурно - тимчасові параметри процесу кристалізації, макро- і мікроструктуру вирощуваного монокристала, характер розподілу в нім легуючих елементів і фонових домішок. Варіюючи конструкцію декількох елементів теплового вузла, можна отримувати практично ідентичні умови вирощування монокристалів різних діаметрів і маси.

Тепловий вузол установки вирощування повинен забезпечувати істотне

зменшення втрат тепла, що виділяється нагрівачем, не допускати перегрівання поверхонь водоохолоджуваних стінок камери, а також створювати певні температурні градієнти в зоні зростання кристала з розплаву з метою набуття заданих властивостей вирощуваних монокристалів. Особливістю конструкції теплового вузла є точність виготовлення і монтажу його елементів, дотримання співвісної (висесиметричності) розташування елементів відносно зростаючого монокристала, у тому числі системи теплових екранів і елементів, які активно впливають на градієнти температури в розплаві і зростаючому кристалі. Із зростанням габаритів установок і маси зростаючих монокристалів, створення великогабаритних елементів теплоізоляції з щільного дрібнопористого графіту високої міри чистоти є складним технічним завданням. Також зростають вимоги до зниження маси елементів теплового вузла, у зв'язку із складнощами їх установки в камері і необхідністю використання механізмів. Існуючі екранування умовно можна підрозділити на два типи: відкриті і закриті. Вибір екранування і її особливості диктуються залежністю якості отримуваних монокристалів від умов вирощування і економічними міркуваннями. При вирощуванні монокристалів з відкритим екрануванням в зоні кристалізації створюються більш високі температурні градієнти, ніж при вирощуванні в закритій системі.

Бічне екранування, як правило, складається з першого, ближнього до нагрівача, графітового екрану, за яким розташовуються ще два або три графітові або молібденові екрани. В деяких випадках для цих цілей використали екрани із спеченого кварцу, проте для великогабаритних теплових вузлів (діаметр тигля більше 400 мм) такі екрани виявилися громіздкими і неефективними.

У зв'язку з розробкою нових видів високотемпературних ВВКМ стало можливим створення екранування нової конструкції зручної в експлуатації. На перший екран намотуються декілька шарів вуглеграфітової тканини або повсті, що мають високі теплоізоляційні властивості. Донна частина

екранування складається з декількох графітових екранів, на яких розташовується низькощільний ВВКМ (або графітована повсть), який у разі розливання розплаву кремнію захищає від прогорання піддон камери печі. На верхньому торці бічних екранів розташовують, у разі потреби, плоский (чи іншої форми) стельовий екран з ВВКМ.

Схематично конструкція теплового вузла установки вирощування монокристалів типу "Редмет - 30" приведена на рисунку 5.1.

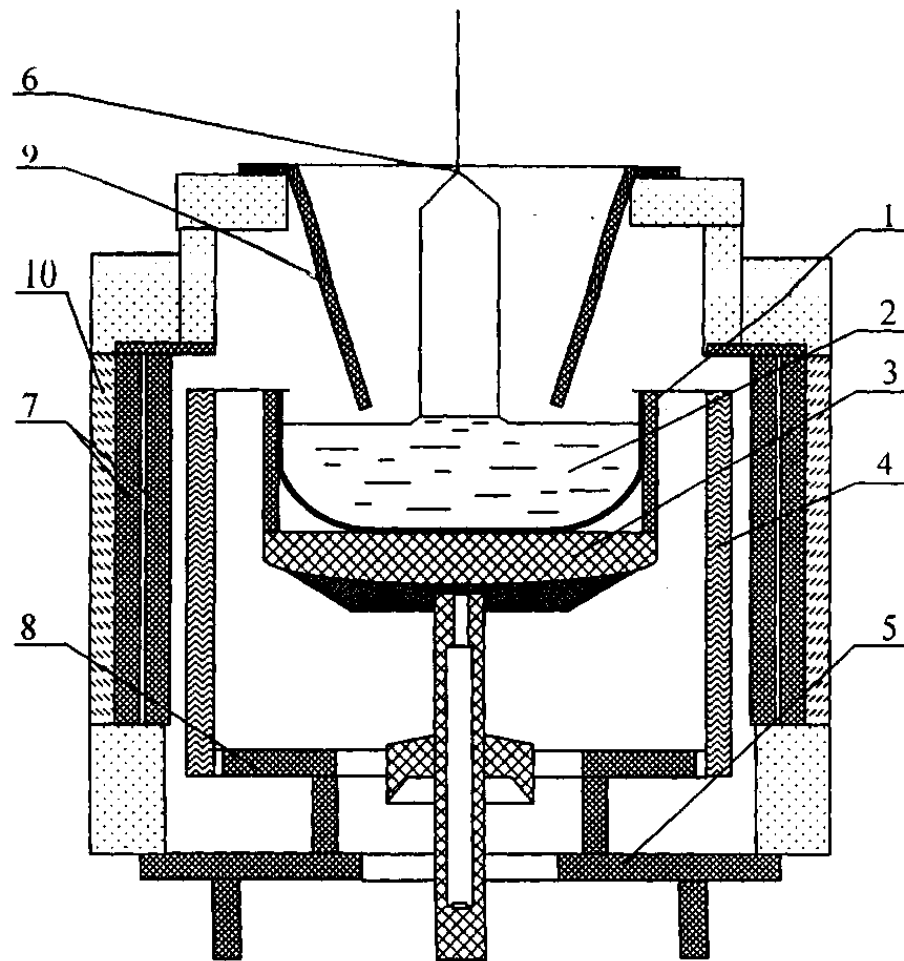


Рис. 5.1. Схема теплового вузла установки Редмет – 30: 1 - кварцовий тигель; 2 - розплав кремнію; 3 - підставка під тигель з низькощільного ВВКМ; 4 - нагрівач; 5 - нижній теплоізоляційний екран; 6 - вирощуваний монокристал; 7 - бічні теплоізоляційні екрани з низькощільних ВВКМ; 8 - додатковий теплоізоляційний екран; 9 - конічний екран; 10 - додатковий бічний теплоізоляційний екран

З розробленого низькощільного ВВКМ виконані бічні циліндричні і плоскі теплоізоляційні екрани, а також екрани для захисту піддону установок вирощування монокристалів кремнію по методу Чохральського. Теплові вузли з елементами теплозахисту з розробленого низькощільних ВВКМ використовувалися при виробництві монокристалів кремнію для мікроелектроніки і фотоелектричних перетворювачів. Отриманий новий вид низькощільних ВВКМ містить домішки бору, алюмінію, заліза, хрому, марганцю, міді, титану з концентрацією  $3 \cdot 10^{-4} \dots 7 \cdot 10^{-6}$  % мас, такий вміст домішок задовольняє вимогам технології напівпровідникового монокристалічного кремнію (розділ 4, таблиця. 4.9).

Виготовлення бічних циліндричних і плоских теплоізоляційних екранів для захисту піддону установок вирощуючи кремнію по методу Чохральського з низькощільних ВВКМ дозволило понизити споживання електроенергії на 30...50 % (залежно від технологічного призначення), збільшити ресурс роботи теплоізоляції на 40..50%, понизити масу збірного теплового вузла на 55...65% і скоротити час підготовки печі до плавки.

Застосування низькощільних ВВКМ дозволяє понизити об'єм використання інших дефіцитних матеріалів(молібден, вольфрам, графіть та ін.). Акт дослідно-промислового використання теплових вузлів з низькощільних ВВКМ на ВАТ «Завод напівпровідників» приведений в додатку В.

Комплекс поліпшених властивостей розробленого низькощільного ВВКМ (механічна міцність, стійкість до температур до 2000 °С в інертному середовищі, хімічна чистота) дозволяє розглядати цей матеріал як досить перспективний для використання в технології кремнію напівпровідникової чистоти.

### 5.1.2 Теплові системи для вирощування великогабаритних кристалів германію

Великогабаритні кристали германію отримують модифікованим способом Степанова із застосуванням заглибленого формоутворювача, що обертається (ЗОФ) [101]. Цей спосіб дозволяє отримувати кристали германію діаметром до 900 мм. При збільшенні діаметру кристалів виникає ряд істотних труднощів в досягненні необхідних характеристик. Збільшення діаметру вирощуваних кристалів призводить до істотного зростання маси розплаву, що у поєднанні з конструктивними особливостями ростової камери установки (водоохолоджувані стінки камери, штоки обертання тигля, затравки) обумовлює різке збільшення осьових і радіальних температурних градієнтів в розплаві. Зменшення впливу вказаних чинників на формування структури кристалів досягнуте за рахунок розробки нової ефективної конструкції теплового вузла [102, 113].

Розробку теплового вузла виконували для установки «Редмет-10» модернізованої конструкції. Схема розробленого теплового вузла установки під тигель діаметром 500 мм приведена на рисунку 5.2.

Тепловий вузол складається з тигля, циліндричних нагрівачів, бічних, стельових і донних теплових екранів. Циліндричні нагрівачі виготовлені з графіту марки МГ1 ОСЧ. Теплові екрани виконані з графіту марки ГПЗА- 0, при цьому бічні екрани додатково обмотували вуглецевою тканиною «Урал Т-22» і віскозною графітовою повстю НТМ- 200. Тиглі виготовляли з графіту марки ГМЗА- 0 і низькощільного ВВКМ, ущільненого піровуглецем.

Такий розподіл температури обумовлений тим, що енергія, що випромінюється від циліндричного нагрівача, підводиться до бічної поверхні тигля, і максимальне її відведення (також за рахунок теплового випромінювання) відбувається з відкритої поверхні розплаву, поверхні зростаючого кристала і донної поверхні тигля.

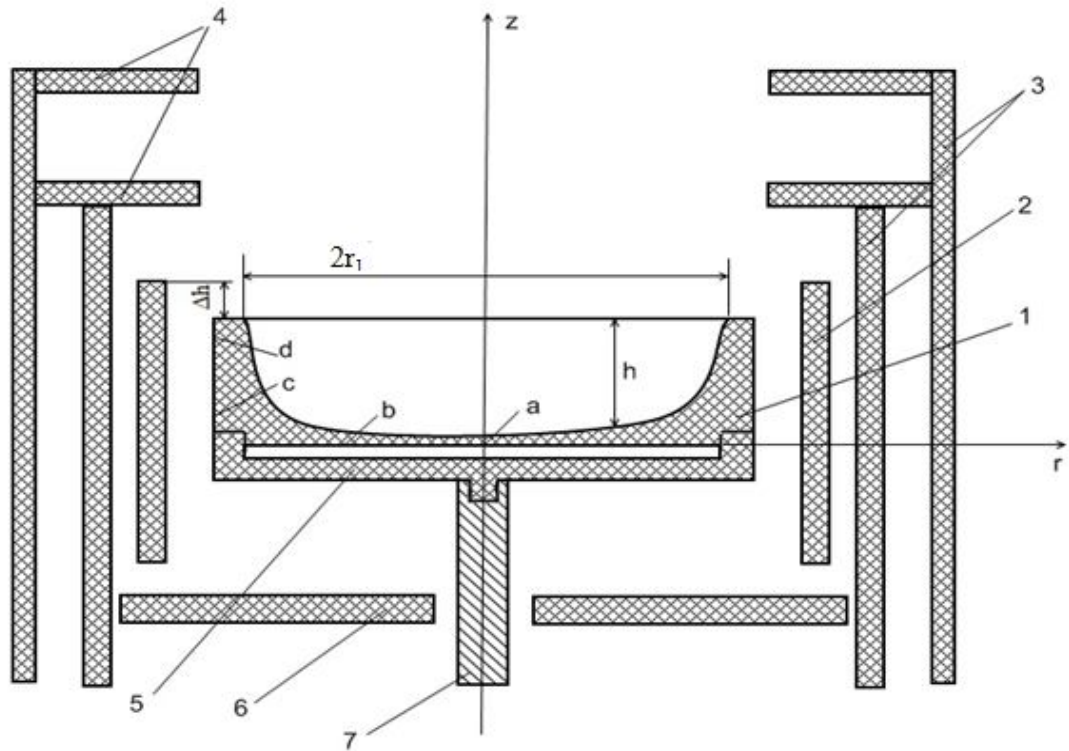


Рис. 5.2. Тепловий вузол установки для вирощування великогабаритних кристалів методом ЗОФ: 1 – тигель; 2 - циліндричний нагрівач; 3 - бічні теплові екрани; 4 - стельові теплові екрани; 5 - підставка; 6 - донний тепловий екран; 7 - шток обертання тигля;  $2r_1 = 500$  мм;  $h = 110$  мм;  $\Delta h = 90$  мм; a, b, c, d - точки виміру температури на зовнішній поверхні тигля

У таблиці 5.2 представлені результати виміру температури на зовнішній поверхні тигля, виконаного з низькощільного ВВКМ. Вимір температури проводили з допомогою вольфрам - ренієві термоелектричні перетворювачі типу ВР5/ВР20. Температура вимірювалася при імітації процесу вирощування (без тигля з розплавом) з підтримкою електричної потужності на нагрівачі в точній відповідності з технологічним процесом. З таблиці 5.2 видно, що на стадії розрощування і витягування кристала з розплаву вимірювана температура в кожній з чотирьох вибраних точок практично залишається постійною. У донній частині тигля (точки a, b) температура на стадії розрощування і витягування кристала менше

температури в нижній бічній його частині (точка с) і практично не відрізняється від температури у верхній бічній частині тигля (точка d).

Таблиця 5.2

Результати виміру температури на зовнішній поверхні тигля,  
виконаного з низькощільного ВВКМ

Термопара	Плавлення, °С	Затравлення, °С	Розрощування, °С			Витягування, °С			Охолодження, °С		
			«п»	«с»	«з»	«п»	«с»	«з»	600	500	400
a	935	993	948	948	948	944	945	945	933	906	805
b	978	960	945	946	946	946	946	943	941	921	796
c	1102	1023	1006	1005	1005	1005	1004	1004	989	947	807
d	1051	954	955	952	952	955	953	952	937	900	761

Примітка: «п», «с» і «з» - відповідно початок, середина і закінчення процесу.

Проведені виміри на зовнішній поверхні тигля, виконаного з низькощільного ВВКМ показали більше рівномірний розподіл температури, а в донній його частині температура була нижча на 50...100 °С, в порівнянні з тиглем з графіту ГМЗА- 0.

Проведені виміри температури підтверджують істотно нижчі втрати тепла (за рахунок низької теплоємності і малих змін теплопровідності низькощільних ВВКМ, що узгоджується з даними робіт [85,69,97].

Нижча температура в донній частині тигля, виконаного з низькощільного ВВКМ, ущільненого піровуглецем, обумовлена значною анізотропією його теплофізичних властивостей [103, 104]. Такий матеріал має теплопровідність у напрямі формування в 8...10 разів меншу (3,5 Вт/м·К), чим в напрямі йому перпендикулярному (40...60 Вт/м·К). Тигель,

виготовлений з низькощільного ВВКМ, виконує функції додаткового екрану, зменшує втрати теплоти з донною його частини і вирівнює температурне поле в розплаві. При цьому істотно знижуються радіальні температурні градієнти в розплаві і кристалі, що виключає появу великих полікристалічних включень.

Тиглі, що використовуються в процесах вирощування великогабаритних кристалів германію методом ЗОФ, повинні мати високу механічну міцність. Повною мірою таким вимогам відповідають тиглі, виконані з низькощільних ВВКМ, що обумовлено їх структурою, пов'язаною з особливостями технологічного процесу отримання цього матеріалу.

Крім того, висока механічна міцність композиційного матеріалу, низька зольність і висока його стійкість до стирання призводять також до різкого зниження включень сажі і, як наслідок, істотно зменшується загальна кількість шлаку на поверхні розплаву в тиглі [105, 106].

Великогабаритні кристали германію, вирощені з використанням розробленої конструкції теплового вузла, мають практично монокристалічну структуру і характеризуються однорідним розподілом питомого електричного опору по його торцевих перерізах. Великогабаритні кристали германію можуть містити окремі полікристалічні включення (блоки), які не роблять істотного впливу на інтегральні оптичні характеристики матеріалу (зазвичай вони забираються при механічній обробці бічної поверхні кристала). Полікристалічні блоки формуються, як правило, в периферійних областях кристала, прилеглих до формоутворювача. Зовнішній вигляд кристала германію діаметром 325 мм, що пройшов механічну обробку (шліфовку), і частину його периферійної області, що містить полікристалічні блоки, показані на рисунку 5.3.



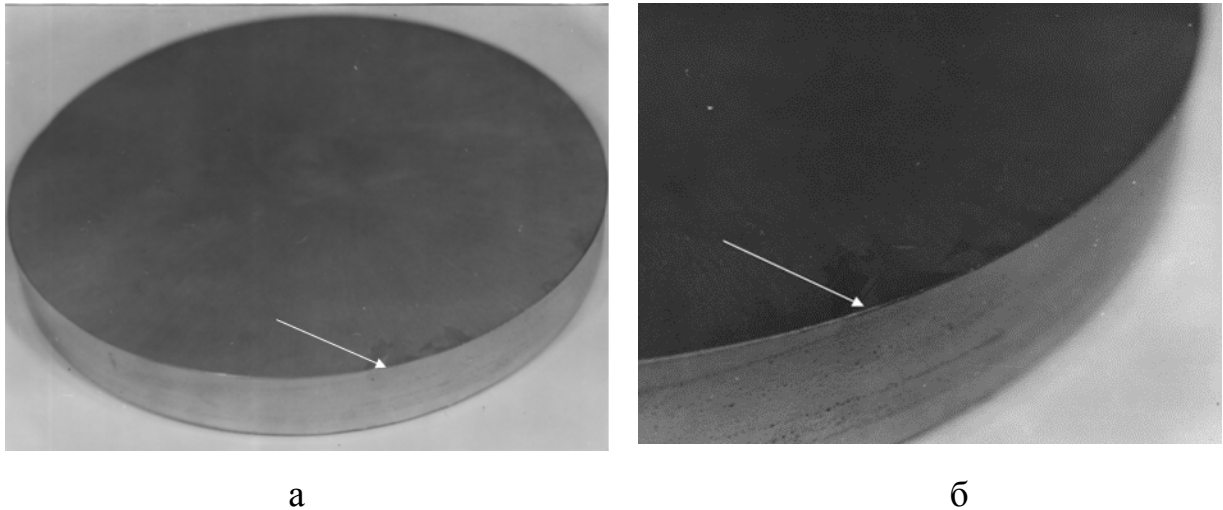


Рис. 5.3. Зовнішній вигляд кристала германію діаметром 325 мм (а) і частина його периферійної області, що містить полікристалічні блоки (б)

## 5.2 Особливості використання низькощільних ВВКМ в вакуумних електропечах

Використання низькощільних ВВКМ, що відрізняються низькою теплоємністю, у вакуумних електропечах опору з інертним або відновним середовищем дозволяє різко збільшити їх продуктивність за рахунок скорочення часу охолодження, збільшення робочого об'єму (за рахунок зменшення об'єму теплоізоляції). Прикладом такого використання може служити футерування печі для випалення і пайки деталей і вузлів авіадвигунів представлена на рисунку 5.4. Високі теплоізоляційні властивості волокнистих матеріалів повністю реалізуються в інертному або відновному середовищі, а також у вакуумі при температурі вище 3000 °С.

Завдяки своїм унікальним властивостям вуглець - вуглецеві композиційні матеріали можуть застосовуються для теплоізоляції високотемпературних печей різного типу, представлених на рисунку 5.5.

Іншою, практично необмеженою сферою застосування високопористих вуглецевих матеріалів з щільністю від 0,5 до  $0,8 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, є створення на їх основі термопрочних ерозійностійких матеріалів шляхом їх просочення

карбідоутворювальними елементами (кремній, цирконій, бор та ін.) при високих температурах [121].

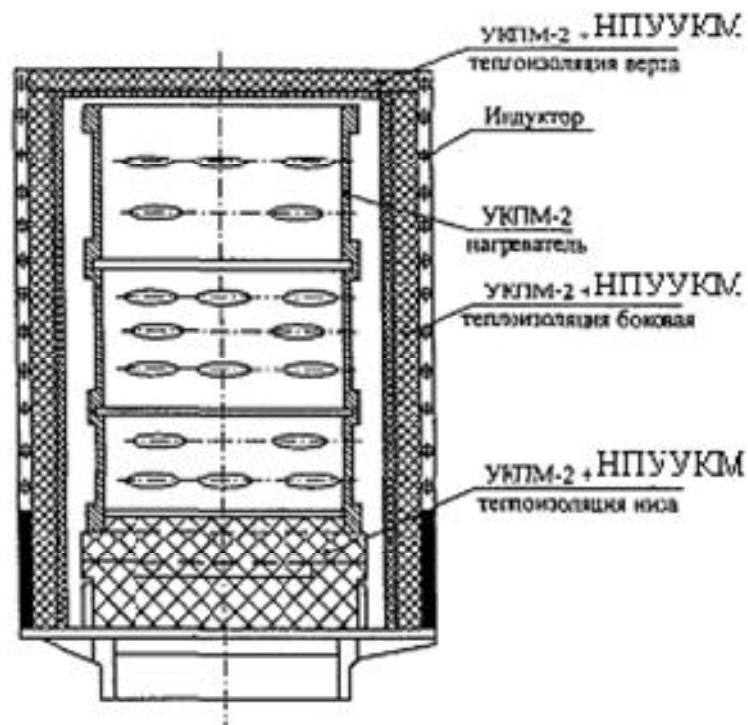


Рис. 5.4. Футерування електропечі опору ULVAC - FHV - 906S для пайки і випалення деталей і вузлів авіадвигунів [121]

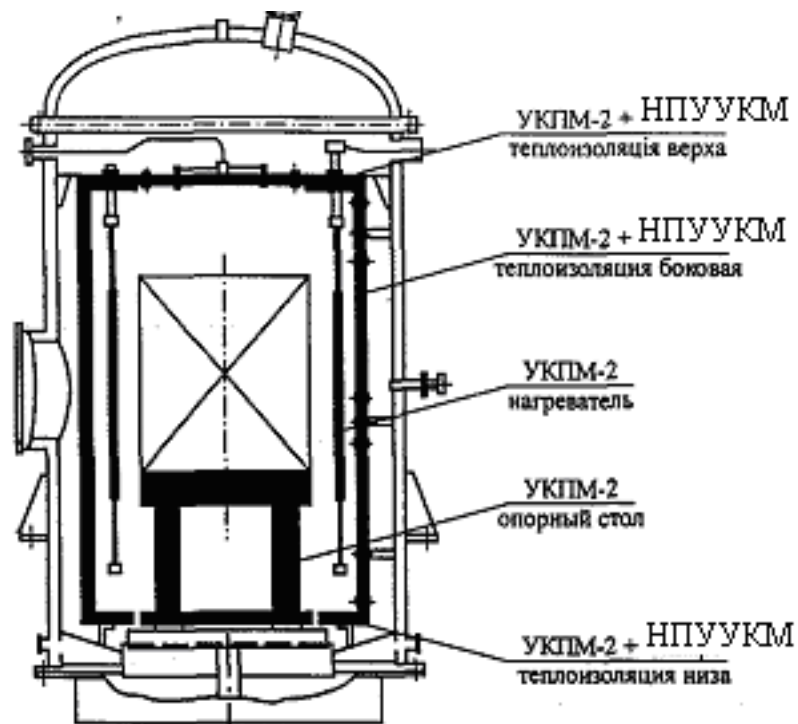


Рис. 5.5. Електропеч індукційного нагріву УПФ - 0842 для прожарення вуглецевих форм титанового литва [121]

Низькощільні ВВКМ знаходять широке застосування і в інших областях промисловості. Наприклад, в хімічному апарато- і машинобудуванні для виготовлення фільтрів, барботерів, теплообмінної, випарної і реакторної апаратури, працюючої в агресивних середовищах .

З низькощільних ВВКМ виготовляють елементи, що фільтрують, у вигляді дисків, пластин, труб, патронів. Ці фільтри працюють в умовах вакуумування або надмірного тиску. Такі вироби можуть також служити підкладкою для допоміжних фільтрів з вуглецевої або графітової тканини.

### **Висновки до розділу 5**

1. Показана висока ефективність промислового використання низькощільних вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів в якості матеріалу теплоізоляції завдяки їх малій теплоємності, низьким втратам коефіцієнта теплопровідності, достатньої міцності і малої щільності.

2. Виготовлення елементів теплових вузлів на базі низькощільних вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів на сьогодні не має альтернатив при виробництві високочистих речовин.

3. При виробництві монокристалів кремнію використання низькощільних вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів в конструкції теплових вузлів дозволяє знизити споживання електроенергії на 30...50%, збільшити ресурс роботи теплоізоляції на 40...50%, знизити масу оснащення на 55...65%, скоротити час підготовки печі до плавки.

4. Можливість використання низькощільних вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів в широкому діапазоні температур (1000...2500<sup>0</sup>С) в електровакуумному обладнанні дозволяє знизити витрату інших дефіцитних теплоізоляційних матеріалів (молібдену, вольфраму, графіту та ін.).

5. Використання низькощільних вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів з покриттям з піровуглецю в процесах вирощування

монокристалів завдяки низькій зольності і стійкості до стирання дозволяє понизити забруднення розплаву вуглецем, різко понизити вміст включень сажі і утворення шлаку, що дозволяє підвищити якісні характеристики кристалів, що вирощують.

## ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішена науково-технічна задача створення нових низькощільних вуглецевих композиційних матеріалів для електровакуумного обладнання з підвищеними теплофізичними, механічними та конструкційними властивостями. Вирішення наукового завдання полягає у дослідженні властивостей і науково – обґрунтованому управлінні процесами структуроутворення в результаті прогнозованого додавання пороутворювачів заданого фракційного складу та форми за оптимального вмісту, а також встановлення закономірностей підвищення експлуатаційних характеристик матеріалів внаслідок керування процесом його формування. У результаті виконання роботи отримано наступні основні результати:

1. Вперше встановлено вплив складу водної суспензії, що складається з рубаного карбонізованого вуглецевого волокна, порошку фенолоформальдегідної смоли, порошку форполімеру та матеріалів пороутворювачів, на її в'язкість. Доведено, що збільшення концентрації компонентів в суспензії призводить до нерівномірного розподілу щільності по висоті осаду. Високий ступінь рівномірності (розкид не більше  $\pm 0,01 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>) та задана величина щільності від 0,17 до  $0,30 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> висушеного та карбонізованого осаду досягається при концентрації компонентів у межах: карбонізованого вуглецевого волокна (КВТН) від 30 до 40 кг/м<sup>3</sup>, порошку фенолоформальдегідної смоли (СФ-010) від 12 до 22 кг/м<sup>3</sup>, порошку форполімеру (ФПФС70) від 10 до 18 кг/м<sup>3</sup>, віскозного волокна (марки В,

утворювача пор,) від 30 до 50 кг/м<sup>3</sup>. Рекомендовані значення концентрацій компонентів забезпечують в'язкість суспензії на рівні 0,13±0,05 Па·с.

2. Вперше встановлено, що для отримання рівномірного розподілу щільності в об'ємі композиту, в процесі зливу водної суспензії, важливе значення мають процеси седиментації її компонентів. Експериментально встановлені скорості седиментації компонентів суспензії які складають: для порошку фенолоформальдегідної смоли (СФ -010)  $V_i = (1,5...37) \cdot 10^{-3}$  м/с (для часток розміром від 0,16 до 1,0 мм); порошку форполімеру (ФПФС70)  $V_i = (0,4...52,8) \cdot 10^{-3}$  м/с (для часток розміром від 0,05 до 2,5 мм); для карбонізованого вуглецевого волокна (КВТН)  $V_i = (0,06...1,8) \cdot 10^{-3}$  м/с (для волокон розміром від 50 до 1000 мкм); для віскозного волокна (марки В)  $V_i = (0,06...0,6) \cdot 10^{-3}$  м/с (для волокон розміром від 50 до 1000 мкм). Проведені дослідження дозволяють рекомендувати наступні геометричні характеристики вихідних компонентів: довжина вуглецевих волокон не більше 900 мкм; пороутворювачів - не більше 850 мкм, ефективний діаметр частинок фенолоформальдегідної смоли не більше 315 мкм; форполімеру не більше 630 мкм.

3. Вперше розроблена математична модель процесу зливу водної суспензії, що дозволяє встановити швидкість витікання рідкої фази від величини гідростатичного напору, залишкового тиску вакуумування, швидкостей седиментації компонентів суспензії, ефективного опору шару часток, що утворюються. Розроблена модель дозволяє із високою точністю, розраховувати параметри процесу зливу з формуванням осаду заданої щільності. Показано, що для отримання осаду з рівномірною щільністю залишковий тиск, в процесі зливу, не повинен перевищувати 0,05 МПа, гідростатичний напір – 0,002 МПа, в'язкість суспензії - 0,13 Па·с.

4. Експериментально встановлені значення усадок компонентів композиційного матеріалу в процесі карбонізації, які складають: для порошку фенолоформальдегідної смоли від 2 до 4 % (за температури від 450 до 650 К), до 13% (за температури від 650 до 1000 К), до 16% (за температури

1250 K); для віскозного волокна (марки В) від 16 до 62 % (за температури від 420 до 800 K), до 72% (за температури від 800 до 980 K), знижується до 65% (за температури від 980 до 1180 K); для бавовняних волокон (ТУ У 00306756.003-97) від 16 до 71 % (за температури від 420 до 850 K), до 75% (за температури 1180 K). Модуль пружності компонентів в процесі термообробки приймає наступні значення: для порошку фенолоформальдегідної смоли зменшується з 100 МПа до 29 МПа (за температури від 293 до 1703 K), за температури 1273 збільшує своє значення до  $E = 74$  МПа; для віскозного волокна (марки В) знижується  $E$  з 83 МПа до 8 МПа (за температури від 293 до 1100 K); для бавовняних волокон (ТУ У 00306756.003-97)  $E$  зменшується з 52 МПа до 3 МПа (за температури від 293 до 1100 K). Межа міцності матеріалів - пороутворювачі в процесі карбонізації приймає значення: віскозні волокна  $\sigma = 120$  МПа, бавовняні волокна  $\sigma = 3$  МПа. Межа міцності фенолоформальдегідної смоли в процесі карбонізації змінюється з 50 до 65 МПа.

Отримані експериментальні дані дозволяють визначати статистичні параметри випадкових термоструктурних і термоусадочних функцій для порошку фенолоформальдегідної смоли і матеріалів пороутворювачів (віскозних та бавовняних волокон).

5. Використовуючи основні теоретичні положення мікромеханіки композиційних систем розроблено математичну модель процесу карбонізації, що забезпечує прогнозування пружних і міцнісних характеристик, усадок і пороутворення в об'ємі низькощільного вуглецевого композиційного матеріалу з урахуванням зміни усадок компонентів вуглецевого композиційного матеріалу, їх пружних і міцнісних характеристик в залежності від рівня діючих температур в процесі карбонізації. Розраховані та експериментально підтверджено, що модуль пружності низькощільного вуглецевого композиційного матеріалу з підвищенням температури до 1173 K збільшується до 300 МПа, межа міцність композиційного матеріалу в процесі карбонізації різко змінюється після 673 K і досягає свого

максимального значення 1,1 МПа за температури 1173 К. При перевірці даних експерименту з результатами моделювання встановлено відносну похибку 0,5...5,0 %, що свідчить про адекватність отриманих даних і їх узгодження з результатами оптимізації.

6. Встановлено, що для отримання композиту з поліпшеними теплофізичними властивостями необхідно вводити у склад композиту пороутворювачі (віскозні або бавовняні волокна) у кількості від 10 до 20 %. Коефіцієнт теплопровідності таких матеріалів становить: для матеріалу зі щільністю  $0,17 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$   $\lambda = 0,14 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$  за температури 293 К та збільшується до  $\lambda = 0,49 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$  при  $T = 2400 \text{ К}$ ; для матеріалу зі щільністю  $0,20 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$   $\lambda = 0,18 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$  за температури 293 К та збільшується до  $\lambda = 0,59 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$  при  $T = 2400 \text{ К}$ ; для матеріалу зі щільністю  $0,25 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$   $\lambda = 0,22 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$  за температури 293 К та збільшується до  $\lambda = 0,78 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$  при  $T = 2400 \text{ К}$ ; для матеріалу зі щільністю  $0,30 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$   $\lambda = 0,26 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$  за температури 293 К та збільшується до  $\lambda = 0,81 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$  при  $T = 2400 \text{ К}$ .

7. Отримані наукові результати дозволили розробити оптимальний компонентний склад низькощільних вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів та технологічні режими їх виготовлення, що забезпечують стабільну щільність до  $0,30 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$  і високі теплоізоляційні властивості. Результати випробувань в умовах ДП «Вуглекомпозит» та ПАТ «Завод напівпровідників» (м. Запоріжжя) довели зменшення енергоспоживання електровакуумного обладнання на 40...50%, збільшення ресурсу роботи на 30...50%, що підтверджено відповідним актом.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Чалых Е.Ф. Технология углеграфитовых материалов. Москва: Metallurgizdat, 1987. 340 с.
2. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. Москва: Аспект Пресс, 1997. 714 с.
3. Островский В.С., Виргильев Ю.С., Костиков В.И., Шипков Н.Н. Искусственный графит. Москва: Metallurgiya, 1986. 272с.
4. Бутырин Г.М. Высокопористые углеродные материалы. Москва: Химия, 1976. 192 с.
5. Комарова Т.В. Получение углеродных материалов: учебное пособие. Москва: РХТУ, 2001. 95 с.
6. Селезнев А.Н. Углеродное сырье для электродной промышленности. Москва: Профиздат, 2000. 256 с
7. Бутырин Г.М., Проценко А.К., Мостовой Г.Е. Изучение пористой структуры, проницаемости и прочности материала марок УПА-3 и УПА-4. Москва: Интернет Инжиниринг, 2013. С. 31-34.
8. Соседов В.П., Соккер Г.А. Конструкционные углеграфитовые материалы в цветной металлургии. Москва, 1970. – 71 с.
9. Зеленский Э.С., Куперман А.М., Горбаткина Ю.А., Берлин А.А. Армированные пластики – современные конструкционные. Журнал Российск. химич. общества им. Д.И. Менделеева, 2001. Т. XLV. № 2. С. 56 –74.
10. Елисеев Ю.С., Крымов В.В., Колесников С.А., Васильев Ю.Н. Неметаллические композиционные материалы в элементах конструкций и производстве авиационных газотурбинных двигателей. МГТУ-Салют, 2007. 368 с.
11. Фенелонов В.Б. Пористый углерод: монография. Новосибирск, 1995. 518 с.



12. Potter R.T. Kelly A. Concise Encyclopedia of Composite Materials. Pergamon Press, 1989. P. 218.
13. Кноп А., Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе (пер. с англ. А. М. Василенко, Г. М. Восканянца). Москва: Химия, 1983. 280 с.
14. Куренкова В.Ф. Практикум по химии и физике полимеров. Москва: Химия, 1995. 256 с.
15. Дорошенко Ю.Е., Лебедева Е.Д. Связующие для композиционных полимерных материалов: учеб. пособие. Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2003. 55 с.
16. Левашова А.И., Кравцов А.В. Химическая технология углеродных материалов: учеб. пособие. Томск: Изд-во ТПУ, 2008. 112 с.
17. Хакимова Д.К. Маслова Э.В., Филимонов В.А. и др. Рентгеноструктурное исследование продуктов карбонизации фенолоформальдегидной и фурфуролформальдегиной смол. Конструкционные материалы на основе графита. Москва: Металлургия, 1972. № 7. С. 98 –106.
18. Симамура С., Синдо А., Коцука К., Цутияма Н., Сато Т. и др. Углеродные волокна (пер. с япон. Ю.М. Товмасына). Москва : Мир, 1987. 304 с.
19. Конкин А.А., Варшавский В.Я. Свойства и области применения композиционных материалов на основе углеродных волокон. Химические волокна, 1982. № 1. С. 4 – 9.
20. Adams, D.F. Application in aerospace especially in the USA. In Carbon Fibers and Their Composites; ed. by Fitzer E. Berlin, Heidelberg, N-Y, Tokyo: Springer Verlag, 1986. P. 205.
21. Лысенко А.А. Лысенко В.А. Мировой рынок углеродных волокон. Композитный мир, 2006. № 2. С. 38 – 40.
22. Озолин А.А., Лысенко А.А., Лысенко В.А. Углеродные волокнистые материалы и композиты на их основе. Композитный мир, 2005. № 2. С. 34 – 35.

23. Brunsch K. Experience in FRG in aerospace application. In Carbon Fibers and Their Composites; ed. by Fitzer E. Berlin, Heidelberg, N–Y, Tokyo: Springer Verlag, 1986. P. 207 – 228.
24. Diefendorf R. J. Comparison of the various new high modulus fibers for reinforcement if advanced composites with polymers, metals and ceramics as matrix. Ibid, 1985. P. 47 – 61.
25. Materials and components. New Materials. Japan, 1988. Vol. 5. № 1. P. 5–13.
26. Hill J., Thomas C.R., Walker E.J. Advanced carbon–carbon composites for structural applications. Carbon Fibers. Their Place in Modern Technology, 1989. paper № 9. P. 122 – 130.
27. Levis C.F. The unique capabilities of carbon–carbon composites. Materials Engineering, 1989. January. P. 27 – 31.
28. Сердюк Т.Г. Технология порошковой металлургии: учеб. пособие. Краснодар: Изд. ГО УВПО «КубГТУ», 2005. 624 с.
29. Мармер Э.Н. Высокотемпературные вакуумные технологии и и электропечи для термообработки и спекания. Научный обзор. Часть 1. Москва: ВНИИ Электротермического оборудования, 2009. 75 с.
30. Bucley J. D. Carbon–carbon, an overview/ Ceramic Bulletin, 1988. Vol. 67. № 2. P. 364 – 67.
31. Костиков В.И. Колесников С.А., Шипков Н.Н. Карбид – углеродные композиционные материалы. Журнал всеюзн. хим. общества, 1991. Т. 36. №6. С. 690 – 696.
32. Костиков В.И., Варенков А.Н. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы. Москва: Интермет Инжиниринг, 2003. 506 с.
33. Михеев С.В., Строганов Г.Б., Ромашин А.Г. Керамические и композиционные материалы в авиационной технике. Москва: Альтекс, 2002. 276 с.

34. Скороход В.В. Исследование механизма спекания высокопористых материалов в присутствии улетучивающихся порообразователей. Порошковая металлургия, 1974. № 11. С. 31 – 38.
35. Демин А. В. Основные закономерности формирования структуры и свойств углеродных материалов с добавками химических элементов. Структура и свойства углеродных материалов. Москва: Металлургия, 1987. С. 63 – 64.
36. Mantell C. L. Carbon and Graphite Hand book Hand York, Interstice. Mantell. – Publ, 1986. X. P. 538.
37. Санин Ф.П., Кучма Л.Д., Джур Е.А., Санин А.Ф. Твёрдотопливные ракетные двигатели. Материалы и технологии: учебн. пособ. Днепропетровск, ДНУ им. О. Гончара, 1999. 320 с.
38. Костиков В.И. Новые высокопрочные углеродные материалы для традиционных технологий. Российский химический журнал, 2004. Т. XLVIII. № 5. С. 23 – 31.
39. Тарабанов А.С., Малахов П.Н., Бутырин Г.М. О макропористой структуре углеродных материалов. Конструкционные материалы на основе графита. Москва: Металлургия, 1970. № 5. С. 45 – 51.
40. Углеродные волокна и углекомполиты; под ред. Э. Фитцера; пер. англ. С.Л. Баженова. Москва: Мир, 1988. 336 с.
41. Капитонов А.М. Физико-механические свойства композиционных материалов: монография. Красноярск: СФУ, 2013. 532 с.
42. Фридлянд И. Н. Свойства композиционных материалов и эффективность их применения. Композиционные материалы. Москва: Наука, 1981. С. 5 – 11.
43. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. Москва: Химия, 1974. 376 с.
44. Батаев А.А., Батаев В.А. Композиционные материалы: строение, получение, применение. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2002. 384 с.

45. Островский В.С. К вопросу о классификации искусственных углеродных материалов. Химия твердого топлива, 1980. № 5. С. 36 – 43.
46. Ануфриенко В.Ф., Авдеенко М.А., Боронин А.Н. Особенности состояния атомов углерода на поверхности углеродных волокон из ПАН по данным РФЭС. *Композиты*: тезисы докл. междунар. конф. (Москва, 3 – 5 окт. 1990 г.). Москва, 1990. С. 10 – 11.
47. Варенков А.Н., Голошапов Ф.А., Мозжухин Е.И. Влияние температуры нагрева на структуру и тонкое строение углеграфитовых ПАН – волокон. Известия вузов. Черная металлургия, 1976. № 3. С. 9 – 13.
48. Хоконов Х.Б. Карданов А.А., Карамурзов Б.С., Кобец Л.П. Влияние химической обработки на состояние поверхности высокоориентированных углеродных материалов. Физика межфазных явлений. Нальчик, 1984. С. 30 – 35.
49. Варшавский В.Я. Основные закономерности процессов структурообразования при получении углеродных волокон из различного сырья. Химия и технология химических волокон, 1994. № 2. С. 6 – 12.
50. Кербер М.Л. Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учебн. пособие Санкт-Петербург: Профессия, 2008. 560 с.
51. Тарковская И.А., Ставицкая С.С., Швец Д.И., Кузнецова И.Р. Влияние радиационного, химического и термического модифицирования на свойства углеродных волокнистых материалов. Журнал физической химии, 1995. № 12(69). С. 2212 – 2216.
52. Харрис П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века (пер. с англ. Л.А. Чернозатонского). Москва: Техносфера, 2003. 336 с.
53. Chawla K.K. Composite Materials: Science and Engineering, Springer – Verlag, New York, 1987. 235p.

54. Ковалев М.И., Васильев Ю.Э. Вакуумные системы электропечей и их инженерный расчет. Москва: Энергоатомиздат, 1983. 112 с.
55. Елисеев Ю.С., Бойцов А.Г., Крымов В.В., Хворостихин Л.А. Технология производства авиационных газотурбинных двигателей: учебное пособие для вузов. Москва: Машиностроение, 2003. 512 с.
56. Елисеев Ю.С. Инновации в области химико-термической обработки зубчатых колес авиадвигателей. Конверсия в машиностроении, 2001. №2. С. 23 – 27.
57. Мармер Э.Н. Вакуумные печи с нагревательными блоками из углеродных композиционных материалов. Электротехника, 1995. №11. С. 48 – 51.
58. Современные технологии в производстве газотурбинных двигателей; колл. авторов под ред. А. Г. Братухина, Г.К. Язова, Б.Е. Карасева. Москва: Машиностроение, 1997. 416 с.
59. Ляпунов А.И. Новое поколение вакуумных печей для термической обработки. МиТОМ, 2000. С. 22 – 27.
60. Мармер Э.Н., Кузнецов Д.В. Методика усовершенствования вакуумных печей сопротивления. Международный научный журнал "Альтернативная энергетика и экология»: научно-технический центр «ТАТА», 2008. № 8 (64). С. 38 – 42.
61. Мармер Э.Н., Новожилов С.А. Новый метод определения теплотехнических параметров высокотемпературных вакуумных электропечей сопротивления. Международный научный журнал "Альтернативная энергетика и экология»: научно-технический центр «ТАТА», 2007. № 3(47). С. 67 – 72.
62. High Temperature Insulation. FMI. Реклама фирмы Union Carbide Corp. Biddeford Industrial Park.
63. Kohlenstoff - Hartfilz Graphit-Hartfilz. Реклама фирмы Sign Elektrographit GMBH. Германия.
64. Calcarb. Carbon Bonded Carbon Fibre. High Temperature Insulation. Реклама фирмы Calcarb Limited. Великобритания.

65. Способ получения конструкционного теплоизоляционного углеродного материала и конструкционный теплоизоляционный углеродный материал: пат. 2093494 Россия. № 92013635/03; заявл. 22.12 1992; опубл. 20.10.1997.
66. Шубин А.А., Прокушин В.Н., Суменков В.И., Майорова Г.А., Кульков А.А. Низкоплотные углерод-углеродные композиционные материалы для высокомодульной теплоизоляции. *Композиты - в народное хозяйство России – 97*: тезисы докладов международной научно-технической конференции (Барнаул, 10-12 сентября 1997 г.). Барнаул, 1997. С. 20 – 21.
67. Серков А.Т. Производство вискозных штапельных волокон. Москва: Химия, 1986. 256 с.
68. Конкин А. А. Термо – , жаростойкие и негорючие волокна. Москва: Мир, 1978. 112 с.
69. Бушуев Ю.Г., Персин М.И., Соколов В.А. Углерод–углеродные композиционные материалы: справочник. Москва: Металлургия, 1994. 128 с.
70. Справочник по композиционным материалам. Handbook of composites: в 2–х кн. /ред. Дж. Любин; пер.: А. Б. Геллер, М. М. Гельмонт; ред. пер. Б. Э. Геллер. Москва, Машиностроение, 1988. Кн. 1. 448 с.
71. Fitser E. Carbon fibers the miracle material for temperature between 5 and 3000 K. *High Temperatures – High Pressures*, 1986. Vol. 18. P. 479–508.
72. Свойства конструкционных материалов на основе углерода: справочник; под ред. В. П. Соседова. Москва: Металлургия, 1975. 335 с.
73. Мелешко А.И., Половников С.П. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты. Москва: «САЙНС–ПРЕСС», 2007. 192 с.
74. Варшавский В.Я. Структура, свойства и применение углеродных волокнистых материалов. Москва: Изд–во ВНИИВ. Мытищи, 1975. С. 4 – 12.

75. Мармер Э. Н., Мурованная С. Г., Васильев Ю. Э. Электроды для термовакuumных процессов, 2-е изд. перераб. и доп. Москва: Энергоатомиздат, 1991. 232 с.
76. Гурин В. А., Зеленский В. Ф. Газофазные методы получения углеродных и углерод-углеродных материалов. Вопросы атомной науки и техники, 1999. № 4(76). С. 13 – 31.
77. Волков Д. П., Заричняк Ю. П. Теплофизические свойства углерод-углеродных композиционных материалов. Теплофизика высоких температур, 1995. Т. 33. № 6. С. 942 – 947.
78. Лысенко А. А., Якобук Ф. Ф. и др. Ассортимент вискозных текстильных тканей Светлогорского ПО "Химволокно" и углеродных материалов на их основе. Текстильная промышленность, 1997. № 6. С. 15–19.
79. Фиалков А. С. Углеродные материалы. Москва: Энергия, 1979. 320 с.
80. Горлов Ю. П., Меркни А. П., Устенко А. А. Технология теплоизоляционных материалов: учеб. Москва: Стройиздат, 1980. 399 с.
81. Горяйнов К. Э., Коровникова В. В. Технология полимерных и теплоизоляционных изделий. Москва: Наука, 1975. 568 с.
82. Авдеевский В. С., Галицейский Б. М., Глебов Г. А. и др.; под общ. ред. Авдеевского В. С., Кошкина В. К. Основы теплопередачи в авиационной и ракетно-космической технике: учебн., 2 – е изд., перер. и доп. Москва: Машиностроение, 1992. 528 с.
83. Бамборин М. Ю., Ярцев Д. В., Колесников С. А. Влияние высокотемпературной обработки на рентгеноструктурные характеристики и теплопроводность углерод-углеродных композиционных материалов. Новые огнеупоры, ООО "Интермет Инжиниринг", 2013. №8. С. 27 – 32.
84. Креггер А. Ф., Зилауц А. Ф. Предельные значения коэффициентов армирования волокнистых композитов с пространственной. Механика композитных материалов, 1984. № 5. С. 784 –790.
85. Колесников С. А., Топчиев В. Г., Костиков В. И. Электропроводность углерод-углеродных композиционных материалов на основе углеродных тканей. Материаловедение, 1997. № 5. С. 18 – 26.

86. Бачинская О.А., Комарова Т.В., Лутков А.И., Нагорный В.Г. Теплофизические и прочностные свойства углеродных волокон с разной температурной обработкой. Исследования в области углеродных материалов. Москва: Металлургия, 1990. С. 81 – 85.
87. Колесников С. А. Термостабилизация и карбонизация пластиков. Термоустойчивость пластиков конструкционного назначения. Москва: Химия, 1980. С. 213 – 237.
88. Жвирблянский В.Ю., Ежлов В.С. Современные установки для выращивания монокристаллов кремния и сапфира. *Кремний – 2008*: тез. докл. V международн. конф. и IV школа молодых ученых и специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе (Черноголовка 1 – 4 июля 2008 г). Москва: Граница, 2008. С. 30 – 31.
89. Мармер Э.Н. Материалы для высокотемпературных вакуумных установок. Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2007 152 с.
90. Скачков В.А., Кудиевский С.С., Карпенко А.В., Шаповалов Р.А. Формирование заготовок углерод – углеродных композиционных материалов из водных суспензий. Металлургия. Сб. научных трудов ЗГИА. Запорожье, 1999. С. 82 – 87.
91. Скачков В.А., Карпенко А.В., Карпенко Н.А., Воденников С.А. и др. О получении низкоплотных карбонизованных материалов. Металлургия. Сб. научных трудов ЗГИА. Запорожье, 2004. С. 104 – 105.
92. Скачков В.О., Карпенко Г.В., Иванов В.І., Грицай В.П. та ін. Моделювання процесу карбонізації вуглецевих композиційних матеріалів з утворювачами пор. Металлургия. Сб. научных трудов ЗГИА. Запорожье, 2005. С. 80 – 86.
93. Карпенко Г.В. Одержання низькощільних карбонізованих матеріалів. Металлургия. Сб. научных трудов ЗГИА. Запорожье, 2006. С. 139 – 141.
94. Карпенко А.В. Научные основы получения низкоплотных теплоизоляционного материала методом разлива из водных суспензий.



- Вопросы химии и химической технологии. Научно – технический журнал ДХТУ. Днепропетровск, 2006. С. 138 – 142.
95. Скачков В.А., Грицай В.П., Иванов В.И., Карпенко А.В. Моделирование структурно – механических изменений при карбонизации композиционных материалов на основе углерода. Вопросы химии и химической технологии. Научно – технический журнал ДХТУ. Днепропетровск, 2007. С. 165 – 167.
96. Карпенко А.В., Скачков В.А., Червоний И.Ф. Получение низкоплотных углеродных карбонизованных материалов. Восточно-Европейский журнал передовых технологий. Харьков, 2013. С. 48 – 51.
97. Борковских В.А., Борковских Н.Н., Гнездилова В.П., Савин В.В. Исследование физико-механических характеристик углерод-углеродного композиционного материала УКПМ. Металлургия. Сб. научных трудов ЗГИА. Запорожье, 2000. Выпуск №3. С. 85 – 87.
98. Карпенко А.В. Низкоплотные теплоизоляционные материалы – эффективная тепловая защита энергоустановок. *Композиционные материалы в промышленности: материалы 26 межд. конф. и выст. (Ялта, 29 мая - 2 июня 2006 г).* Ялта – Киев: УИЦ «Наука. Техника. Технология», 2006. С. 92 – 93.
99. Скачков В.А., Карпенко А.В., Иванов В.И. Получение и применение низкоплотного углерод – углеродного композиционного материала. *Наноструктурные материалы – 2007 Беларусь – Россия: тезисы 2-й всерос. конф. (Новосибирск, 13 – 16 марта 2007 г.).* Новосибирск, 2007. С. 231.
100. Карпенко А.В., Критская Т.В., Скачков В.А., Янко Т.Б. Особенности использования углеродных композиционных материалов при выращивании монокристаллов кремния. *Передовые космические технологии на благо человечества: тезисы докл. 2 - й межд. конф. (Днепропетровск, 15-17 апр. 2009 г.).* Днепропетровск, 2009. С. 53 – 54.

101. Богомаз А.В., Критская Т.В., Стрилько С.И., Карпенко А.В. Расчет радиальных тепловых потоков при выращивании крупногабаритных кристаллов германия методом погружного вращающегося формообразователя. *Металургія. Наукові праці ЗДІА. Запоріжжя*, 2011. С. 137 – 143.
102. Пристрій для вирощування великогабаритних кристалів германію методом заглибленого обертового формоутворювача: пат. 74738 Україна. № u2012 04732; заявл. 17.04.2012; опубл. 12.11.2012, Бюл. № 21. 3с.
103. Критская Т.В., Карпенко А.В. Углеродные материалы для использования в процессе выращивания монокристаллов кремния по методу Чохальского. *Кремний – 2014: тез. докл. 10-й конференции по актуальным проблемам физики (Иркутск, 7 - 12 июня 2014г.)*. Иркутск, 2014. С. 138.
104. Карпенко А.В., Критская Т.В. Содержание углерода в монокристаллах кремния при использовании C/C и C/C – SiC материалов в конструкции телового узла. *Космические технологии: настоящее и будущее: тез. докл. 5 - й межд. конф. (Днепропетровск, 19 - 21 мая 2015 г.)*. Днепропетровск, 2015. С. 60 – 61.
105. Богомаз А.В., Доброхотов Г.А., Критская Т.В. Шлакообразование при выращивании монокристаллов германия по методу Чохральского. *Металургія. Наукові праці ЗДІА. Запоріжжя*, 2007. Вип. 16. С. 68 – 74.
106. Богомаз, А.В., Критская Т.В., Стрилько С.И. Расчет температурных полей при выращивании крупногабаритных кристаллов германия методом погружного вращающегося формообразователя. *Металургія. Наукові праці ЗДІА. Запоріжжя*, 2009. Вип. 20. С. 83 – 91.
107. Карпенко А.В. Структурные особенности при карбонизации углеродных композиционных материалов. *Металургія. Наукові праці ЗДІА. Запоріжжя*, 2007. С. 82 – 85.

108. Быткин С.В., Критская Т.В., Карпенко А.В., Янко Т.Б. Термически и радиационно – стойкие материалы для космической электроники. *Космические технологи: настоящее и будущее: тез. докл. 4 - й межд. конф. (Днепропетровск, 17-19 апреля 2013 г.).* Днепропетровск, 2013. С. 94.
109. Скачков В.А., Карпенко А.В., Грицай В.П., Иванов В.И., Печенникова В.М. Изменение свойств углеродных композитов с порообразователями в процессе карбонизации. *Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов: сб. докл. 6-й междун. конф. (Харьков, 16 – 20 мая 2005 г.).* Харьков, 2005. С. 75 – 76.
110. Скачков В.А., Карпенко В.Д., Карпенко А.В., Иванов В.И., Нестеренко Т.Н. Моделирование процессов сокарбонизации углеродных композиционных материалов с порообразователями. *Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологи производства и утилизации изделий: труды конф. (Кацивели – Понизовка, 13-17 сентяб. 2004 г.).* Крым, Кацивели – Понизовка, 2004. С. 61.
111. Карпенко А.В., Скачков В.А., Фильченков А.С. Модель процессов карбонизации углерод – углеродного композиционного материала. *Компьютерне моделювання в хімії та технологіях: тези доп. І-ї наук. практ. конф. з міжн. уч. (Черкаси, 12-16 трав. 2008 р.).* Черкаси, 2008. С. 169-170.
112. Скачков В.О., Воденніков С.А., Карпенко Г.В. Формування структури та дослідження властивостей низькощільних високотемпературних теплоізоляційних матеріалів. *Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 5: тези допов. 5 - ї міжнар. наук. конф. (Київ, 3 - 5 груд. 2015р.).* Київ, 2015. С. 63-65.
113. Богомаз А.В., Критская Т.В., Карпенко А.В. Тепловой узел ростовой камеры установки выращивания крупногабаритных кристаллов германия

- методом погружного вращающегося формообразователя. Вопросы атомной науки и техники. Харьков, 2013. Выпуск №5(87). С. 179 – 182.
114. Шулаев В. М., Листопад Д.А., Карпенко А.В. Современные вакуумные электропечи «ОТТОМ»ТМ и перспективы их использования для высокотемпературной пайки изделий из высоколегированных сталей. Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. Запоріжжя, 2013. №2. С. 88 – 92.
115. Критская Т.В., А.В. Карпенко Использование УУКМ в конструкции теплового узла для выращивания крупногабаритных монокристаллов германия для оптических систем. *Космические технологии: настоящее и будущее*: тез. докл. 3 - й межд. конференции (Днепропетровск, 20-22 апреля 2011 г.). Днепропетровск, 2011. С. 94.
116. Способ получения жаростойкого материала: пат. 50874 Украина. № 2000105779; заявл. 12.10.2000; опубл. 15.11. 2002.
117. Закономірності формування фазового складу, структури та морфології дисперсних оксидних і металовуглецевих сполук у процесі гідрохімічної та термічної обробки : звіт НДР (проміжний) / Запорізьк. держ. інж. академія : кер. Колесник М.Ф.; викон. Карпенко Г.В. – Запоріжжя, 2008. – 106 с. - Бібліогр. с. 97 – 106. – № ГР 0105U000945.
118. Підвищення якісних параметрів щільності вуглець – вуглецевих композиційних матеріалів : звіт НДР (заключ) / Запорізьк. держ. інж. академія : кер. Скачков В.О.; викон. Карпенко Г.В. – Запоріжжя, 2001. – 85 с. – Бібліогр. : с. 83 – 85. – Інв. № В 12586.
119. Дослідження механізму та теоретичні узагальнення синтезу оксидно – металовуглецевих наноматеріалів широкого спектру застосування : звіт НДР (проміжн.) / Запорізьк. держ. інж. академія; кер. Колесник М.Ф. ; викон. Карпенко Г.В. – Запоріжжя, 2008. – 98 с. – Бібліогр. : с. 89 – 98. № ДР 0108U000583.

120. Карпенко Г.В., Воляр Р.М., Панова В.О., Голєв Е.О. Сучасний стан одержання низькощільних вуглецевих матеріалів. *Металургія. Наукові праці ЗДІА. Запоріжжя*, 2017. № 1(37). С. 95 – 99.
121. Рекламный проспект ООО ТД «Углекомпозит». Электронный ресурс. Режим доступа: [www.uglekompozit.com.ua](http://www.uglekompozit.com.ua)

## ДОДАТОК А

Програма для розрахунку часу зливу суспензії  
залежно від глибини вакуумування  
(Турбо-Паскаль)

```

program an1;
var v1,c,cp: array [1..36] of real;
i,n:integer;
br,r,vs,s,ro,a,b,h,uh,g,t, c1,r0,r2,q0,q,u,ts,dq,
ch,roh,g0,t0,dt,vh,p,qp,cpp,k,qn,rf,t1,v,
fn,fns,fn1,fn2,f1,f2,f11,f21,eps:real;fa1,fa2:text;
label m1,m2;
begin
r:=1.5; n:=36;eps:=1;
assign (fa1,'ian1.pas'); reset (fa1);
readln (fa1,cpp,k,r0,c1,qn,q0,p,rf,t0);
for i:=1 to n do
readln (fa1,v1[i],c[i],cp[i]);
roh:=0.24;vs:=0 ;
for i:=1 to n do
vs:=vs+(v1[i]*c[i])/cp[i]; s:=3.14*r;
assign (fa2,'ran.pas');
rewrite (fa2); r0:=roh;
r2:=(r0-vs)*s*cpp/(k*c1);
a:=vs/r2; b:=k*c1/(s*cpp)-a;
uh:=-(rf+k*c1/(s*cpp)*q0)/vs;
vh:=q0-s*p/r0; q:=qn;t1:=t0;br:=1;
m1: v:=q-p*s/r0; t:=t1;
write('br:=',br);br:=br+1;read(br);
u:=t-(rf+k*c1*q/(s*cpp));
f1:=v*uh/(u*vh);
f2:=(v/u-r2)/(vh/uh-r2);

```

```

f11:=exp(a*ln(f1));
f21:=exp(b*ln(f2));
fn:=f11*f21-u/uh; t1:=t+dt;
u:=t1-(rf+k*c1*q/(s*cpp));
f1:=v*uh/(u*vh);
f2:=(v/u-r2)/(vh/uh-r2);
f11:=exp(a*ln(fn1));
f21:=exp(b*ln(fn2));
fn1:=f11*f21-u/uh;
if abs(fn1+fn)<abs(fn1)+abs(fn) then goto m1;
m2: ts:=(t+t1)/2;
u:=ts-(rf+k*c1*q/(s*cpp));
f1:=v*uh/(u*vh);
f2:=(v/u-r2)/(vh/uh-r2);
f11:=exp(a*ln(fn1));
f21:=exp(b*ln(fn2));
fns:=f11*f21-u/uh;
if abs(fn+fns)<abs(fn)+abs(fns)
then t1:=ts else begin t:=ts;fn:=fns end;
if abs(fns)>eps then goto m2;
writeln(fa2,'ts=',ts,'q=',q);
q:=q+dq; if q<=qp then goto m1;
end.

```

## ДОДАТОК Б

Програма для розрахунків і прогнозування властивостей матеріалу в процесі карбонізації з урахуванням фізико-хімічних змін (Турбо-Паскаль)

```

program ccsc ;
    const kk = 5;
    var
p,om,omn,tkk,tu,f1,f2,pn,pv,dnn,dv,kb :array[1..kk] of real;
q,ldd,dnk,lnn : array [1..kk,1..6,1..6] of real;
kq : array [1..6,1..6,1..6,1..6] of real;
lld,snk,ln,ld : array [1..kk,1..6] of real;
dd,it,c,dn,cq : array [1..6,1..6] of real;
md,sn,e,sn1 : array [1..6] of real;
tuk2,tko : array [1..3] of real;
tg,tk,tuk,s,cs,s1n,si, e11,e13,m12,m13,g13,kbe,kbp,aa : real;
i,j,m,n : integer;
fr1,fr2,fr3,fw1,fw2,fw3: text ;
label m1;
procedure tit ;
var x,y,z,r : real;
i,j : integer;
begin
for i:=1 to 6 do
for j :=1 to 6 do
it[i,j]:=0;
x:=8*cq[6,6]*(cq[1,2]+2*cq[6,6]);
r:=- (cq[1,2] +5*cq[6,6])/x;
z:=(cq[1,2]+cq[6,6])/x;
it[1,1]:=r; it[2,2]:=r;
it[1,2]:=z; it[2,1]:=z;
it[6,6]:=- (cq[1,2] +3*cq[6,6])/x;
it[4,4]:=-0.5/cq[6,6];it[5,5]:=it[4,4];

```



```

end;
procedure pmk ;
var i,j,i1 : integer;
begin
for i:=1 to 6 do
for j:=1 to 6 do begin
cq[i,j]:=0;
for i1:=1 to n do
cq[i,j]:=cq[i,j]+q[i1,i,j] *p[i1]*(1-om[i1]);
end;end;
procedure dmod;
var i,j,m,n,k:integer;
    s,s1:real;
begin
for i:=1 to 6 do
for j:=1 to 6 do
for m:=1 to 6 do
for n:=1 to 6 do
begin
s:=0;
for k:=1 to n do
s:=s+ q[k,i,j]*q[k,m,n]*((1-p[k])*(1-p[k])
*sqr(kb[k]*p[k])+p[k]*(1-p[k])+sqr(p[k])*
om[k]*(1-om[k]));
kq[i,j,m,n]:=s;
end;end;
procedure ll1def(n:integer) ;
var i,j,m,k:integer;
    s,s1,s2:real;
begin s:=0;
for i:=1 to 6 do begin s1:=0;
for j:=1 to 6 do begin s2:=0;
for m:=1 to 6 do

```

```

for k:=1 to n do begin
  s2:=s2+q[k,j,m]*e[m];
  end;
  s1:=s1+it[i,j]*s2;
  lld[k,i]:=s1*(1-om[k])*
  p[k]*(1-p[k])*(sqr(1-p[k])+sqr(p[k]));
  end; end; end;
procedure lldf (n:integer);
var k,i,j,m:integer;
    s,s1:real;
begin for k:=1 to n do
begin
s:=sqrt(p[k]*(1-p[k])+sqrt(1-p[k]*p[k])*p[k];
for i:=1 to 6 do begin
s1:=0;
for j:=1 to 6 do
for m:=1 to 6 do
s1:=s1+it[i,j]*q[k,j,m]*md[m];
lld[k,i]:=s1*(1-om[k])*s;
end; end;end;
procedure ddef ;
var p,k,i,j,m,n:integer;
    s,s1:real;
begin
for i:=1 to 6 do
for j:=1 to 6 do
begin s:=0;
for m:=1 to 6 do
for n:=1 to 6 do
for p:=1 to 6 do
for k:=1 to 6 do
s:=s+it[i,m]*it[j,n]*kq[m,p,n,k]*md[p]*md[k];
dd[i,j]:=s;

```

```

end; end;
procedure snkk(n:integer);
var i,j,m,k:integer;
    s1,s2:real;
begin
    for k:=1 to n do
        for i:=1 to 6 do
snk[k,i]:=sn[i]+ln[k,i]/p[k];
        end;
    procedure snap(n:integer);
    var i,j,m,k:integer;
        s1,s2: real;
begin
for i:=1 to 6 do begin s1:=0;
for k:=1 to n do begin s2:=0;
for m:=1 to 6 do
s2:=s2+q[k,i,m]*(1-om[k])*
(p[k]*md[m]+ld[k,m]);
s1:=s1+s2;
end;
sn[i]:=s1;
end; end;
    procedure mmod ;
    var i,j,k:integer;
s1,s:real;
s2:array[1..10] of real;
begin s:=0;
for k:=1 to n do begin
s1:=0;
for i:=1 to 6 do
for j:=1 to 6 do
s1:=s1+q[k,i,j]*it[i,j];
s2[k]:=s1;

```

```

    end;
  for i:=1 to 6 do
  for j:=1 to 6 do
  for k:=1 to n do
  begin
s:=s+q[k,i,j]*(1-om[k])*(p[k]+s2[k]*(1-om[k])+p[k]*(1-p[k]));
c[i,j]:=s2[k];
end; end;
  procedure lnap(n1:integer);
    var k,i,j,m,n:integer;
        s1,s2:real;
  begin
  for n:=1 to 6 do
  for i:=1 to 6 do begin s1:=0;
  for k:=1 to n1 do
  for j:=1 to 6 do
s1:=s1+q[k,i,j]*(1-om[k])*
(p[k]*ld[n,j]+p[k]*(1-p[k])*
md[j]+lld[k,j]);
ln[n,i]:=s1;
end; end;
  procedure ldef (n:integer);
  var i,j,m,k:integer;
      s1,s:real;
  begin
  for k:=1 to n do
  for i:=1 to 6 do
begin s:=0;
  for j:=1 to 6 do
  for m:=1 to 6 do
s:=s+it[i,j]*q[k,j,m]*md[m];
ld[k,i]:=s*(1-om[k]*p[k]*(1-p[k]));
end; end;

```

```

procedure ldddef(nk:integer);
var i,j,m,n,m1,n1,k:integer;
s,s1,s2:real;
begin
for k:=1 to nk do
for i:=1 to 6 do
for j:=1 to 6 do begin s:=0;
for m:=1 to 6 do begin
for n:=1 to 6 do begin s1:=0;
for m1:=1 to 6 do
for n1:=1 to 6 do
s1:=s1+q[k,m,n1]*q[k,n,m1]*e[n1]*e[m1];
s:=s+s1*it[i,m]*it[j,n]; end; end;
ldd[k,i,j]:=s*sqr(1-om[k])*p[k]*(1-p[k])*(sqr(1-p[k])+sqr(p[k]));
end; end;
procedure ldddef1(k: integer);
var i,j,m,n,m1,n1:integer;
s,s1,s2:real;
begin
for i:=1 to 6 do
for j:=1 to 6 do begin s:=0;
for m:=1 to 6 do begin
for n:=1 to 6 do begin s1:=0;
for m1:=1 to 6 do
for n1:=1 to 6 do
s1:=s1+q[k,m,n1]*q[k,n,m1]*e[n1]*e[m1];
end;
s:=s+s1; end;
ldd[k,i,j]:=s*sqr(1-om[k])*p[k]*(1-p[k])*(sqr(1-p[k])+sqr(p[k]));
end;end;
procedure dnkk(nk: integer);
var i,j,k:integer;
begin

```

```

for k:=1 to nk do
  for i:=1 to 6 do
    for j:=1 to 6 do
      dnk[k,i,j]:=dn[i,j]+sn[i]*sn[j]-snk[k,i]*
      snk[k,j]-(lnn[k,i,j]+sn[i]*ln[k,j]+sn[j]*ln[k,i])/p[k];
    end;
  procedure dnap (n:integer);
    var i,j,m,n1,k,l:integer;
        s,s1,s2,s3:real;
  begin
    for i:=1 to 6 do
      for m:=1 to 6 do
        begin
          dn[i,m]:=0; s1:=0;
          for k:=1 to n do begin s2:=0;
            for l:=1 to n do begin s3:=0;
              for j:=1 to 6 do
                for n1:=1 to 6 do
                  s3:=s3+q[k,i,j]*q[l,m,n1]*(1-om[k])*
                  (1-om[l])*(p[k]*p[l]*dd[j,n1]+
                  p[k]*ld[l,j]*md[n1]+p[l]*ld[k,n1]*md[j]+ld[k,j]*ld[l,n1])
                  +p[k]*ldd[l,n,j]+p[l]*ldd[k,n,j]);
                s1:=s1+s3;
              end;
            end;
          s2:=0;
          for k:=1 to n do begin s3:=0;
            for j:=1 to 6 do
              for n:=1 to 6 do
                s3:=s3+q[k,i,j]*q[k,m,n]*((1-p[k])*
                (1-p[k])*(p[k]*(1-p[k])*md[j]*md[n]
                +ld[k,n]*md[j]+ld[k,j]*md[n])
                +(sqr(kb[k]*(1-om[k])*p[k]))+

```

```

p[k]*p[k]*om[k]*(1-om[k])*md[j]*md[n]);
s2:=s2+s3;
end;end;
dn[j,m]:=s1+s2;
end;
procedure lnnap(n:integer);
var i,j,m,n1,p1,q1,k:integer;
    s4,s5,s,s1,s2,s3:real;
begin
  for k:=1 to n do
    for i:=1 to 6 do
      for j:=1 to 6 do begin s:=0;
        for p1:=1 to n do begin s1:=0;
          for q1:=1 to n do begin s2:=0;
            for m:=1 to 6 do begin s3:=0;
              for n1:=1 to 6 do begin
                s3:=s3+q[q1,i,m]*q[q1,j,n]*ldd[k,m,n];
              end;
              s2:=s2+s3;
            end;
            s1:=s1+s2*(1-om[q1])*p[q1];
          end;
          s:=s+s1*(1-om[p1])*p[p1];
        end;
        s4:=0;
        for n:=1 to 6 do begin
          s5:=0;
          for m:=1 to 6 do begin
            s5:=s5+q[k,i,n]*q[k,j,m]*(lld[k,n]*p[k]*e[m]
              +lld[k,m]*p[k]*e[n]+lld[k,m]*lld[k,n]+
              p[k]*(1-p[k])*(sqr(1-p[k])+sqr(p[k])));
          end;
          s4:=s4+s5*(1-p[k])*(1-p[k]);
        end;
      end;
    end;
  end;
end;

```

```

end;
Inn[k,i,j]:=s4+s;
end;
end;
procedure URKK (k:integer;s:real);
var z1,z2,z3,z4,z5,z6 : real;
i,j : integer;
begin
for i:=1 to k do begin
z1:=snk[i,3]*snk[i,1];
z2:=dnk[i,3,3]*dnk[i,1,1];
z3:=z1-snk[i,6]*snk[i,6]-dnk[i,6,6];
z4:=snk[i,3]*snk[i,3]*dnk[i,1,3]+
snk[i,1]*snk[i,1]*dnk[i,3,1] ;
z6:= 4*snk[i,6]*snk[i,6]*dnk[i,6,6] -
4*snk[i,6]*snk[i,6]*s;
z4:=z4+z6;
z5:= dnk[i,3,1]*snk[i,1]+snk[i,3]*dnk[i,1,3]
- 2*snk[i,6]*s;
f1[i]:=z1*z1+z2-3*z3+(pn[i]-pv[i])*z1-pn[i]*pv[i];
f2[i]:=4*z1*z2*z1+9*z4-2*z1*z5 +(z1-pv[i])*
(z1-pv[i])*pn[i]-dv[i]*(z1+pn[i])*(z2+pn[i]);
end;end;
Procedure GINT(d,b,si:real);
var a,a1,a2,da: real;
k : integer; label m1,m2;
begin
si:=0; k:=100;da:=(b-d)/k;
a:= d;a2:=exp((-a*a)/2);
m1: a1:=a2; a:=a+da;
a2:=exp((-a*a)/2);
si:=si+(a1+a2)*da/2;
if a<b then goto m1;

```



```

si:=si/sqrt(6.2856);
end;
Procedure ktik(n: integer);
var t1,tc,to1: real;
i : integer; label m1,m2;
begin
tc:=0;for i:=1 to n do
tc:=tc+tkk[i]*p[i] + tg*p[i]*om[i];
t1:=0; for i:=1 to n do
t1:=t1+p[i]/(tkk[i]+2*tc);
tk:=1/t1-2*tc; tko[1]:=tk;
tko[2]:=tko[1]; tko[3]:=tc;
end;
Procedure tuik2;
var k1,k2,k3,g,ka,k,an,al,am,alg,ag,h5,
h1,a11,a33,h4,h6: real;
begin
k1:=q[1,1,1]+2*q[1,1,2]/3;
k2:=q[2,1,1]+2*q[2,1,2]/3;
k3:=k1*p[1]+k2*p[2];
ka:=k1-k2; g:=tu[1]-tu[2];
k:=tu[1]*p[1]+tu[2]*p[2];
an:=tu[1]*k1-tu[2]*k2;
al:=q[1,1,2]*p[1] +q[2,1,2]*p[2];
am:=q[1,4,4]*p[1] +q[2,4,4]*p[2];
alg:=q[1,1,2]-q[2,1,2];
ag:=q[1,4,4]-q[2,4,4];
h5:=al+2*am+(alg*ag)*(1-2*p[1]);
h1:=3*(k3*k+ka*g*p[1]*p[2]);
a11:=3*(an*p[1]*p[2]*(alg+ag))/h5 +h1;
a33:=3*(an*p[1]*p[2]*alg)/h5 +h1;
h4:=cq[3,3]*(cq[1,1]+cq[1,2])-2*cq[1,3]*cq[1,3];
tuk2[1]:= (a11*cq[3,3] -a33 *cq[1,3])/h4;

```

```

tuk2[2]:= tuk2[1];
tuk2[3]:= (a33*(cq[1,1]+cq[1,2]) -2* a11 *cq[1,3])/h4;
h6:=k1*k2+(4/3)*k*(q[1,4,4]*p[1] + q[2,4,4] *p[2]);
tuk:=((k1*tu[1]*p[1] +k2*tu[2]*p[2] )*(k1*p[2]+k2*p[1]
+(4/3)*(q[1,4,4]*p[1]+q[2,4,4]*p[2]))+ka*an*p[1]*p[2] )/h6;
end;
begin N:=kk;
for i:=1 to kk do
for m:=1 to 6 do
for j:=1 to 6 do
Q[i,m,j]:=0;
assign(fr1,'r1.pas'); reset(fr1);
assign(fr2,'r2.pas'); reset(fr2);
assign(fr3,'r3.pas'); reset(fr3);
assign-fw1,'w1.pas'); rewrite-fw1);
assign-fw2,'w2.pas'); rewrite-fw2);
assign-fw3,'w3.pas'); rewrite-fw3);
for i:=1 to kk do begin
readln(fr1,e11,e13,m12,m13,g13,kbe,pn[i],pv[i],kbp);
Q[i,1,1]:=e11/(1-m12*m12);Q[i,1,2] := m12*Q[i,1,1];
AA:= 1-m13*m13*e11/e13;Q[i,3,3]:=e13/aa;
Q[i,4,4]:=g13; Q[i,6,6]:=(Q[i,1,1]-Q[i,1,2])/2;
Q[i,2,3]:=m13*e11/aa; Q[i,1,3]:=Q[i,2,3];
Q[i,3,1]:=Q[i,2,3]; Q[i,3,2]:=Q[i,2,3];
Q[i,2,1]:=Q[i,1,2];Q[i,2,2]:=Q[i,1,1];
Q[i,5,5]:=Q[i,4,4];kb[i]:=kbe; end;
for i:=1 to kk do begin
readln(fr2, tkk[i]); readln(fr3, tu[i]);end;
readln(fr2, tg);
for i:=1 to kk do begin
om[i]:=0; dnn[i]:=(pn[i]*kbp)*(pn[i]*kbp);
dv[i]:=sqr(pv[i]*kbp);
readln(fr3,omn[i]); end;

```

```

for i:=1 to 6 do begin
e[i]:=0;md[i]:=0;
  for j:=1 to 6 do it[i,j]:=0;end;
e[3]:=0.001; md[3]:=0.001;
mmod;
for i:=1 to 6 do
for j:=1 to 6 do cq[i,j]:=c[i,j];
For i:=1 to n do om[i]:=omn[i];
Ktik(n);
writeln(fw2,'koeff teploprobodnosti',
'a1=a2=',tko[1], 'a3=',tko[3]);
  For i:=1 to n do om[i]:=0;
tit; mmod;ldef(n);
m1: snap(n); dmod; ldef(n);lddef (n);
ddef; dnap(n);lldef(n); lnap(n);
snkk(n);lddef(n);lldef(n);
lnap(n);lnnap(n);dnkk(n);
urkk(n,0);
  for i:=1 to n do begin
cs:=abs(f2[i]);
s1n:=-s1n/sqrt(cs);
gint(-7,s1n,30);
om[i]:=1-si; end;
  Ktik(n);
writeln(fw2,'koeff teploprobodnosti om < > 0',
'a1=a2=',tko[1], 'a3=',tko[3]);
pmk; tit; mmod;
e[3]:=e[3] +0.001;md[3]:= md[3]+0.001;
ldef(n); snap(n);
  for i:=1 to 6 do
sn1[i]:=sn[i];
if abs(sn1[i])-abs(sn[i]) > 0 then begin
e[3]:=e[3]+0.001;md[3]:=md[3] + 0.001;
goto m1;end;
writeln(fw1,'predel proznoctu=', sn[3],
'predelna def=',e[3] ); end.

```

## ДОДАТОК В

Утверждаю

Первый заместитель

Председателя Правления

Главный инженер

ОАО «Завод полупроводников»


 Сиренко С.И.


 08/08/2008 г.

## АКТ

об опытно-промышленном использовании низкоплотного  
углерод-углеродного композиционного материала в тепловых узлах  
установок выращивания монокристаллов кремния по методу Чохральского

Комиссия в составе:

Председателя:

- зам. Председателя Правления по производству Карась Н.И.

Членов комиссии:

- начальника производственного отдела Бидухи В.И.

- начальника цеха Войчука Ф.С.;

- профессора ЗГИА, д.т.н. Критской Т.В.;

- доцента ЗГИА, к.т.н. Скачкова В.А.;

- ассистента ЗГИА Карпенко А.В.

рассмотрела результаты опытно-промышленного использования  
низкоплотного углерод-углеродного композиционного материала  
(НПУУКМ) на ОАО «Завод полупроводников» в качестве теплозащитных  
экранов на установках «Редмет-15», «Редмет-30».

Из разработанного НПУУКМ выполнены боковые цилиндрические и  
плоские теплоизоляционные экраны, а также экраны для защиты поддона  
установок выращивания монокристаллов кремния по методу Чохральского.  
Тепловые узлы с элементами теплозащиты из разработанного НПУУКМ

использовались при производстве монокристаллов кремния для микроэлектроники и производства фотоэлектрических преобразователей.

Полученный новый вид низкоплотного УУКМ содержит примеси бора, алюминия, железа, кальция, хрома, марганца, меди, титана в концентрации  $3 \cdot 10^{-4} \dots 7 \cdot 10^{-6} \%_{\text{масс}}$ , что удовлетворяет требованиям технологии полупроводникового монокристаллического кремния.

Использование низкоплотного УУКМ снижает потребление электроэнергии на 30...50%, увеличивает ресурс работы теплоизоляции на 40...50%, снижает массу изделия на 35...65% и сокращает время подготовки оборудования к плавке.

#### Заключение:

Комплекс улучшенных свойств разработанного НПУУКМ (механическая прочность, устойчивость к температурам до 2000 °С в инертной среде, химическая чистота) позволяют рассматривать этот материал как достаточно перспективный для использования в технологии кремния полупроводниковой чистоты.

Председатель



Карась Н.И.

Члены комиссии



Бидуха В.И.

Войчук Ф.С.

Критская Т.В.

Скачков В.А.

Карпенко А.В.

## ДОДАТОК Д



## 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 позвратя 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 –  $0,23 \pm 0,01 \text{ г/см}^3$ ;
  - плотность средней части заготовки –  $0,21 \pm 0,01 \text{ г/см}^3$ ;
  - плотность верхней части заготовки –  $0,24 \pm 0,01 \text{ г/см}^3$ .
5. Заключение.  
Отработанные технологические режимы высадки заготовки из водных суспензий обеспечивают плотность НПУУКМ в допустимых технологических пределах  $0,23 \pm 0,02 \text{ г/см}^3$ .

От ГЗ «Углекомпозит»  
Нач. технологического  
отдела

Сидоренко Н.С.

От ЗГИА

Доцент каф. МЦМ, в.т.н.

Скачков В.А.

Ассистент каф. МЦМ

Карпенко А.В.

## ДОДАТОК Е

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

## Статті у наукових фахових виданнях:

1. **Карпенко Г.В.** Сучасний стан одержання низькощільних вуглецевих матеріалів / Карпенко Г.В., Воляр Р.М., Панова В.О., Голєв Е.О. / *Металургія. Наукові праці ЗДІА.* – Запоріжжя, 2017. – № 1(37) – С. 95-99.

2. Шулаєв В. М. Современные вакуумные электропечи «ОТТОМ»ТМ и перспективы их использования для высокотемпературной пайки изделий из высоколегированных сталей / Шулаєв В.М., Листопад Д.А., **Карпенко А.В.** // *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні.* – Запоріжжя, 2013. – №2. – С. 88-92.

3. Скачков В.А. Получение низкоплотных углеродных карбонизованных материалов / Скачков В.А., Червонный И.Ф., **Карпенко А.В.** // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий.* – Харьков, 2013. – № 5/6(65). – С. 48-51. *Видання індексується в світових наукометричних базах даних і системах: Ulrich's Periodicals Director, DRIVER, BASE, Index Copernicus, РИИЦ, ResearchBib, DOAJ, WorldCat, EBSCO, Directory Indexing of International Research Journals, DRJI, OAJI, Sherpa/Romeo, Open Access Articles.*

4. Богомаз А.В. Тепловой узел ростовой камеры установки выращивания крупногабаритных кристаллов германия методом погружного вращающегося формообразователя / Богомаз А.В., Критская Т.В., **Карпенко А.В.** // *Вопросы атомной науки и техники.* – Харьков, 2013. – №5(87). – С. 179-182. – *Видання індексується в наукометричній базі даних Scopus.*

5. Богомаз А.В. Расчет радиальных тепловых потоков при выращивании крупногабаритных кристаллов германия методом погружного вращающегося формообразователя / Богомаз А.В., Критская Т.В., Стрилько С.И., **Карпенко А.В.** // *Металургія. Наукові праці ЗДІА.* – Запоріжжя, 2011. – № 25. – С. 137-143.

6. **Карпенко А.В.** Структурные особенности при карбонизации углеродных композиционных материалов / Карпенко А.В. // *Металлургия. Сб. научных трудов ЗГИА.* – Запорожье, 2007. – № 16. – С. 82-85.

7. Скачков В.А. Моделирование структурно – механических изменений при карбонизации композиционных материалов на основе углерода / Скачков В.А., Грицай В.П., Иванов В.И., **Карпенко А.В.** // *Вопросы химии и химической технологии // Научно – технический журнал ДХТУ.* – Днепропетровск, 2007. – № 6. – С. 165-167.

8. **Карпенко А.В.** Научные основы получения низкоплотных теплоизоляционного материала методом разлива из водных суспензий / Карпенко А.В. // *Вопросы химии и химической технологии // Научно – технический журнал ДХТУ.* – Днепропетровск, 2006. – №6. – С. 138-142.

9. **Карпенко Г.В.** Одержання низькощільних карбонізованих матеріалів / Карпенко Г.В. // *Металлургия. Сб. научных трудов ЗГИА.* – Запорожье, 2006. – № 13. – С. 139-141.

10. Скачков В.О. Моделювання процесу карбонізації вуглецевих композиційних матеріалів з утворювачами пор / Скачков В.О., **Карпенко Г.В.**, Иванов В.И., Грицай В.П., Карпенко Н.О. // *Металлургия. Сб. научных трудов ЗГИА.* – Запорожье, 2005. – № 12. – С. 80-86.

#### Патенти

11. Пат. 74738 Україна, МПК В01J 16/00, В01J 19/00. Пристрій для вирощування великогабаритних кристалів германію методом заглибленого обертового формоутворювача / Богомаз А.В., Критська Т.В., **Карпенко Г.В.**; винахідники; власник Запорізька державна інженерна академія. - № и 2012 04732 ; заявл. 17.04.2012 ; опубл. 12.11.2012, Бюл. № 21.

#### Статті у збірниках матеріалів і тез конференцій:

12. Скачков В.О. Формування структури та дослідження властивостей



низькощільних високотемпературних теплоізоляційних матеріалів / Скачков В.О., Воденніков С.А., **Карпенко Г.В.** // Матеріали для роботи в екстремальних умовах – 5 : тези допов. 5-ї міжнар. наук. конф. 3-5 груд. 2015р. – Київ. – 2015. – С. 63-65.

13. Критская Т.В. Углеродные материалы для использования в процессе выращивания монокристаллов кремния по методу Чохальского / Критская Т.В., **Карпенко А.В.** // Кремний – 2014 : тез. докл. 10-й конференции по актуальным проблемам физики 7-12 июня 2014г. – Икрутск. – 2014. С. 138.

14. **Карпенко А.В.** Содержание углерода в монокристаллах кремния при использовании C/C и C/C –SiC материалов в конструкции телового узла / А.В. Карпенко, Т.В. Критская // Космические технологии: настоящее и будущее : тез. докл. 5 - й межд. конф. 19-21 мая 2015 г. – Днепропетровск. – 2015. – С. 60-61.

15. Быткин С.В. Термически и радиационно – стойкие материалы для космической электроники / С.В. Быткин, Т.В. Критская, **А.В. Карпенко**, Т.Б. Янко // Космические технологии: настоящее и будущее : тез. докл. 4 - й межд. конф. 17-19 апреля 2013 г. – Днепропетровск. – 2013. – С. 94.

16. Критская Т.В. Использование УУКМ в конструкции теплового узла для выращивания крупногабаритных монокристаллов германия для оптических систем / Т.В. Критская, **А.В. Карпенко** // Космические технологии: настоящее и будущее : тез. докл. 3 - й межд. конф. 20-22 апреля 2011 г. – Днепропетровск. – 2011. – С. 94.

17. **Карпенко А.В.** Модель процессов карбонизации углерод – углеродного композиционного материала / А.В. Карпенко, В.А. Скачков, В., А.С. Фильченков // Компьютерне моделювання в хімії та технологіях : перша наук. практ. конф. з міжн. уч. 12-16 трав. 2008 р. : тези доп. – Черкаси. – 2008. – С. 169-170.

18. Скачков В.А. Моделирование процессов сокарбонизации углеродных композиционных материалов с порообразователями / В.А. Скачков, В.Д.

Карпенко, **А.В. Карпенко**, В.И. Иванов, Т.Н. Нестеренко, // Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий: труды конф. 13-17 сентяб. 2004 г. – Крым, Кацивели-Понизовка. – 2004. – С. 61.

19. Скачков В.А. Получение и применение низкоплотного углерод – углеродного композиционного материала / А.В. Скачков, **А.В. Карпенко**, В.И. Иванов // Наноструктурные материалы – 2007 Беларусь – Россия : 2-я всерос. конф. 13-16 марта 2007 г. – Новосибирск. – 2007. – С. 231.

20. **Карпенко А.В.** Низкоплотные теплоизоляционные материалы – эффективная тепловая защита энергоустановок / А.В.Карпенко // Композиционные материалы в промышленности : материалы 26 межд. конф. и выст., 29 мая - 2 июня 2006 г., Ялта – Киев: УИЦ «Наука. Техника. Технология», 2006. – С. 92-93.

21. Скачков В.А. Изменение свойств углеродных композитов с порообразователями в процессе карбонизации / Скачков В.А., **Карпенко А.В.**, Грицай В.П., Иванов В.И., Печеникова В.М. // Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов : сб. докл. 6-й междун. конф., 16 – 20 мая 2005 г., Харьков, 2005. – С. 75-76.