

Міністерство освіти, науки молоді та спорту України
Запорізька державна інженерна академія



В.О. Скачков
О.Р. Бережна

**ТЕХНОЛОГІЯ ВУГЛЕГРАФІТОВИХ ТА ВУГЛЕЦЕВИХ
КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ**

*Рекомендовано міністерством освіти, науки молоді та спорту України як
навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів, які навчаються за
напрямком підготовки «Металургія»*

Запоріжжя
2011

ББК 24.2

УДК 620.22:666.764

Технологія вуглеграфітових та вуглецевих композиційних матеріалів. Навчальний посібник для студентів спеціальностей: 6.090402 «Металургія кольорових металів» / Укл. В.О. Скачков, О.Р. Бережна,-Запоріжжя, 2011. – 264с.

У навчальному посібнику приводяться основні технологічні схеми виробництва штучного графіту, вуглецевих волокон, звязуючих, композиційних матеріалів на основі вуглецю, вуглецевих нанотрубок і нановолокон, фрикційних і антифрикційних композитів. Досить детально викладені властивості сировинних матеріалів, методи їх підготовки і характеристики вуглецевих матеріалів і композитів. Обмежений об'єм посібника не дає можливості представити повний обсяг знань по вуглецевих матеріалах. У кожному розділі посібника запропоновані контрольні питання для самопідготовки.

Укладачі: **В.О. Скачков, доцент**
О.Р. Бережна, асистент

Відповідальний за випуск: **завідуючий кафедрою МКМ**
професор І.Ф. Червоний

Рецензенти:

Джур Є.О. д.т.н., професор, завідуючий кафедрою «Технології виробництва» Дніпропетровського національного університету ім. Олеся Гончара;

Терновий Ю.Ф. д.т.н., професор, директор ДП «УКРНДІспецсталь»;

Гіржон В.В. д.ф-м.н., професор, завідуючий кафедрою «Фізика металів», Запорізького національного університету.

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА.....	6
ВСТУП.....	8
1. ВЛАСТИВОСТІ СИРОВИННИХ МАТЕРІАЛІВ.....	10
1.1. Властивості коксу.....	10
1.1.1. Фізичні властивості коксу.....	13
1.1.2. Фізико-хімічні властивості коксу.....	18
1.1.3. Фізико-механічні властивості коксу.....	20
1.2. Основні властивості пека.....	23
1.2.1. Фізико-хімічні властивості пеків.....	23
1.2.2. Технологічні властивості пеків.....	28
1.2.3. Хімічний склад пеків.....	31
1.2.4. Структура пека.....	34
1.3. Контрольні питання до розділу 1.....	36
2. ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА ГРАФІТОВАНОЇ ПРОДУКЦІЇ.....	37
2.1. Технологічна схема виробництва електродної продукції.....	37
2.2. Підготовка сировини для виробництва електродної продукції.....	41
2.3. Підготовка сортових фракцій наповнювачів.....	44
2.4. Приготування електродної маси.....	45
2.5. Пресування електродних заготівель.....	48
2.5.1. Литне пресування.....	48
2.5.2. Пресування порошкоподібних мас в пресформу.....	53
2.6. Випалення заготівель.....	60
2.6.1. Поняття процесу випалення.....	60
2.6.2. Схеми конструкції і принцип роботи печей.....	64
2.6.3. Схема завантаження заготівель в печі.....	72
2.7. Рідкофазне ущільнення.....	75
2.7.1. Явища на межі фаз.....	78
2.7.2. Кінетика процесів рідкофазного ущільнення.....	81
2.7.3. Управління операцією просочення.....	84
2.8. Графітація обпалених заготівель.....	84
2.8.1. Технологія графітації.....	84
2.8.2. Печі для графітації.....	85

2.8.3. Режими графітації.....	94
2.9. Контрольні питання до розділу 2.....	101
3. ВУГЛЕЦЕВІ ВОЛОКНИСТІ МАТЕРІАЛИ.....	102
3.1. Класифікація вуглецевих волокон.....	102
3.2. Отримання вуглецевих волокон на основі поліакрилонітрильного волокна.....	103
3.3. Отримання вуглецевих волокон на основі целюлози.....	109
3.4. Отримання вуглецевих волокон з пеків і інших високовуглецевих матеріалів.....	113
3.5. Структура вуглецевих волокон.....	118
3.6. Властивості вуглецевих волокон.....	121
3.7. Контрольні питання до розділу 3.....	128
4. ПРОГНОЗУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	129
4.1 Моделі композиційних матеріалів.....	129
4.2 Основні поняття статистичної механіки композиційних матеріалів.....	130
4.3 Прогнозування механічних характеристик.....	134
4.4 Прогнозування теплофізичних характеристик.....	139
4.5. Контрольні питання до розділу 4.....	142
5. ТЕХНОЛОГІЯ ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	143
5.1. Структура технології виробів з ВКМ.....	143
5.2. Зв'язуючі матеріали.....	146
5.2.1. Склад зв'язуючих.....	146
5.2.2. Типи зв'язуючих.....	147
5.2.3. Структура і властивості затверджувальних зв'язуючих.....	148
5.2.4. Забезпечення технологічних характеристик зв'язуючих.....	150
5.3. Методи просочення армуючого наповнювача.....	154
5.4. Технологія отримання препрегів.....	156
5.5. Методи формування виробів з композиційних матеріалів.....	158
5.5.1. Формування за допомогою еластичної діафрагми.....	158
5.5.2. Пресування заготівель.....	160
5.5.3. Формування заготівель методом намотування.....	161

5.6. Затвердіння звязуючих.....	167
5.7. Процес карбонізації ВКМ.....	182
5.8. Ущільнення пористих композиційних матеріалів з газової фази...186	
5.8.1. Характеристики пористої структури.....	186
5.8.2. Формалізація гомогенно-гетерогенних процесів.....	195
5.8.3. Моделювання процесів ущільнення.....	201
5.9. Контрольні питання до розділу 5.....	212
6. ОСОБЛИВІ ВИДИ КРИСТАЛІЧНОГО ВУГЛЕЦЮ.....	214
6.1. Структура і властивості фуллеренів.....	214
6.2. Отримання штучних наноматеріалів.....	215
6.3. Ниткоподібні кристали.....	221
6.4. Контрольні питання до розділу 6.....	225
7. ВУГЛЕЦЕВІ МАТЕРІАЛИ ЗАГАЛЬНОТЕХНІЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ.....	226
7.1. Силиційовані вуглецеві матеріали.....	226
7.2. Скловидний вуглець.....	231
7.3. Піролітичний графіт.....	234
7.4. Вуглецеві матеріали електротехнічного призначення.....	238
7.5. Вуглецеві тріботехнічні матеріали.....	243
7.5.1. Прогнозування коефіцієнтів тертя.....	243
7.5.2. Антифрикційні вуглеграфітові матеріали.....	248
7.5.3. Фрикційні вуглецеві матеріали.....	252
7.5.4. Тріботехнічні характеристики вуглець-алюмінієвих композитів.....	254
7.6. Контрольні питання до розділу 7.....	259
РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА.....	261

ПЕРЕДМОВА

Вуглеграфітові матеріали мають широке застосування в різних галузях промисловості - металургійній, хімічній, електротехнічній, авіабудуванні, космічній, атомній енергетиці, апаратобудуванні і напівпровідниковому виробництві. Така різноманітність напрямів застосування базується на широкому спектрі видів і типів вуглеграфітових матеріалів :

- конструкційний графіт загального призначення;
- графіт високої щільності;
- пористі вуглецеві матеріали;
- графіт високої чистоти;
- скловидний вуглець;
- силіційований графіт;
- графітовані електроди;
- вугільні електроди;
- блоки для доменних печей;
- вугільні аноди;
- графітовані аноди;
- вуглецеві маси і пасти;
- електровугільні вироби електротехнічного призначення;
- антифрикційні матеріали;
- фрикційні матеріали;
- вуглецеві матеріали на основі вуглецевих волокон і вуглецевої матриці;
- вуглецеві композити на основі керамічних матриць;
- наноструктурні вуглецеві матеріали.

У різних довідниках і монографіях викладені основні властивості, структура і технологічні методи їх отримання і промислового виробництва. Великий вклад в розробку технології і дослідженню властивостей штучного графіту внесли такі вчені як Чалих Е.Ф., Веселовський В.С., Фіалков А.С., Шулепов С.В., Костіков В.І., Касаточкин В.І.

Особливий напрям представляється технологією отримання і дослідженням властивостей волокнистих форм вуглецю. Значний вклад до цього напрямку внесли Конкін А.А., Варшавський В. А., Коверов А.Т., Кудрявцев Ю.П., Коршак В. В.

Найбільш затребуваними є композиційні матеріали на основі вуглецю. Цей напрям розвивали Костіков В.І., Колісників С.А., Вишняков Л.Р., Шоршоров М.Х., Тимофіїв А.Н., Половників С.П., Вотінов А.М.

Важливу роль в технології вуглеграфітових матеріалів грають процеси ущільнення, які реалізуються з рідкої або газової фази. Теоретичні дослідження, експериментальні роботи і промислове виробництво засновано на працях Теснера П.А., Костікова В.І., Рогайлина М.И., Гуріна В.А.

У справжньому навчальному посібнику автори узагальнили відомі технологічні методи і методики розрахунків технологічних параметрів і режимів, представили окремі схеми вживаного устаткування, привели основні фізико-механічні характеристики більшості вуглеграфітових матеріалів.

По деяких напрямках представлені результати розрахунки формування структури і дослідження властивостей, розроблені авторами навчального посібника.

Структура навчального посібника і викладений матеріал відповідає робочій програмі підготовки студентів по дисципліні "Технологія і виробництво вуглеграфітових і вуглецевих композиційних матеріалів"

ВСТУП

Початком промислового розвитку вуглеграфітових матеріалів став винахід Г. Ачесоном (1896р, США) і Жираром Стрее (1893р, Франція) електротермічного способу отримання штучного графіту. Це дозволило організувати виробництво електрографітованих електрощіток, підвищити їх електропровідність, поліпшити умови тертя - ковзання, підвищити коефіцієнт використання електричних машин.

Найбільшим споживачем вуглецевої продукції стали великі заводи по випуску алюмінію. Ці заводи були побудовані після винаходу в 1886р П. Еру (Франція) і Г. Холлом (США) методу отримання алюмінію з криоліто-глиноземного розплаву і з використанням анода і катода. Перші промислові електролізери були запущені в м. Нойхаузене (Швейцарія) в 1888р. Швейцарською металургійною компанією по методу П. Еру і в м. Пітсбурзі (США) по методу Холлу.

Найважливіший напрям електровугільної продукції - електротермія. Її початком стало відкриття законів термічної дії електричного струму (Д. Джоуль, Э.Х. Ленця 1841-1844р.). З того часу розробляються процеси і організуються виробництва карбиду кальцію, феросплавів, електросталі.

Починаючи з 30-40х років ХХ століття почалося застосування конструкційних вуглеграфітових матеріалів, які мали унікальні теплофізичні, антикорозійні і антифрикційні властивості. У 50х роках почалося використання особливо чистого графіту в атомній промисловості.

На початку 60х років були розроблені промислові технології отримання високоміцних вуглецевих волокон, вуглецевих тканин, нетканих волокнистих матеріалів і гнучких вуглецевих електропровідників.

Перші вуглепластики були отримані у кінці 50х років. Найбільший імпульс по створенню вуглецевих композиційних матеріалів був дан після проведення їх випробувань і впровадження в унікальні конструкції аерокосмічної промисловості.

Залежно від виду вуглецевого волокна, технології виробництва і конструкції композиційні матеріали можуть бути отримані як з анізотропними властивостями, так і ізотропними.

За опублікованими даними розподіл вуглецевих композиційних матеріалів склав (%) : аерокосмічна промисловість - 38, спортінвентар - 22, транспорт - 4, інші галузі - 5.

У 70х роках з'явилися перспективні форми вуглецю. Серед яких помітне місце займає скловидний вуглець. Скловуглець - продукт термічної переробки сітчастих полімерів. Характерними властивостями скловуглеця є низька проникність для рідин і газів, велика нагрівостійкість.

Унікальні властивості має пірографіт - продукт розкладання вуглеводнів на гарячих поверхнях. Характерною особливістю пірографіта є підвищення міцності із збільшенням температури, дуже висока анізотропія властивостей.

Нещодавно були виявлені і досліджені властивості фулеренів, монокристалічних волокон і наноструктур на основі вуглецю.

У навчальному посібнику знайшли віддзеркалення питання за технологією отримання, властивостям і застосуванню основних видів вуглеграфітових і вуглецевих матеріалів.

1 ВЛАСТИВОСТІ СИРОВИННИХ МАТЕРІАЛІВ

1.1 Властивості коксу

Кокс - твердий залишок високотемпературної переробки кам'яного вугілля - в усіх областях використання являється, передусім, горючим матеріалом; проте залежно від технології того або іншого процесу міняється характер його використання. Органічна речовина коксу містить 96,5-97,5% вуглецю, 0,5-0,8% водню, 0,3- 0,4% кисню і невеликі кількості сірки і азоту. Волога утримується великими порами коксу.

Оскільки кокс гігроскопічний, то велику вологість він має лише при зануренні у воду і при переливанні.

Вміст золи в коксі обумовлений змістом її в коксованому вугіллі. Сірка в коксі міститься у вигляді органічної (72% від загальної кількості), сульфідної (25%) і сульфатної (3%).

Пористість росте із збільшенням швидкості коксування. Таким чином залежно від технологічних умов виробництва, пористість коксу може складати 35% - 55%.

Міцність коксу характеризується його кусковатістю, тобто розподілом шматків по класах за розміром. Кількісне вираження такого розподілу називається ситовим складом.

Відповідно до вимог, що пред'являються до коксу, властивості його можуть бути розділені на чотири категорії: хімічні (хімічний склад), фізичні, фізико-хімічні і фізико-механічні властивості насипної маси.

Хімічний склад коксу визначається технічним аналізом (вологість, зольність, сірчистість, фосфористість, вихід летючих речовин), а також елементарним аналізом (зміст вуглецю, водню, кисню, азоту та ін.).

Волога в коксі знижує теплоту його згорання внаслідок зменшення змісту горючих компонентів, а також із-за збільшення витрати теплоти на її випар. Зазвичай вологість товарного великого коксу розміром більш 25мм складає 2 - 3% з коливаннями в окремих партіях не більше $\pm 1\%$. Вологість коксу підвищується із зменшенням розміру шматків, що пов'язано з розвиненішою питомою поверхнею дрібних класів.

Для визначення вологи навішування коксу висушують в сушильній шафі при температурі 230 - 235°C. Робочою вологістю вважають втрату маси при висушуванні, віднесену до початкового навішування і виражену у відсотках.

Зола коксу (зольність) є прожареною сумішшю мінеральних речовин, що містяться в коксі. Мінеральні речовини, що містяться в коксі, знижують теплоту його згорання внаслідок зменшення змісту горючих компонентів, а також за рахунок збільшення витрати теплоти на нагрівання і плавлення мінеральної маси.

Зольність коксу визначають поступово просуваючи в нагріту до $850 \pm 25^\circ\text{C}$ муфельну піч фарфорові човники з навішуваннями сухого коксу і прожарюючи при цій температурі зольний залишок до постійної маси. Зольністю називають масу залишку, віднесену до початкового навішування і виражену у відсотках.

Зольність можна визначати ще рентгенометричним методом. Суть методу полягає у вимірі інтенсивності розсіяного і вторинного випромінювання, що виникає при опроміненні проби γ -променями. Для цього використовують рентгенометричний золомір типу ЗАР конструкції інституту "УкрНІВуглезбагачення".

Поняття "Вміст золи" (точніше, зольність) і "вміст мінеральних речовин" не рівнозначні. Зольність коксу, визначена по залишку при повному згоранні його, завжди дещо більше вмісту в ньому мінеральних домішок за рахунок переходу заліза мінеральних домішок при згоранні коксу з металевого і закисного в окисне (тривалентне); вміст останнього в золі в середньому вище початкового на 30%. Вміст мінеральних домішок в коксі приблизно на 0,4% менше, ніж його зольність.

Хімічний склад золи коксу залежить від складу мінеральних домішок в початковій шихті коливається в широких межах. Основними компонентами золи є SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , SO_3 і P_2O_5 .

Зольність великого металургійного коксу залежно від умов його виробництва і сировинної бази складає 9-12%.

Сірчистість має дуже велике значення для характеристики коксу як металургійної сировини. У кокс переходить від 45 до 75% сірки вугілля, тому,

незважаючи на зменшення маси твердої речовини в процесі коксування, сірчистість коксу нижча, ніж вугілля.

Загальна сірчистість визначається спалюванням навішування коксу з сумішшю оксиду магнію і карбонату натрію (суміш Эшке).

Сульфати, що утворилися, розчиняють і облягають сульфат-іони у вигляді сульфату барію. Загальна сірчистість визначається також прискореним методом. Першим методом визначають загальну сірку при арбітражному аналізі, а також в еталоні (нормалі) коксу, використовуюваному при прискореному визначенні змісту сірки.

У коксі сірка присутня в двох формах: пов'язаній з органічною масою коксу (органічна сірка) і пов'язаній з мінеральною його частиною (сульфідна сірка). Органічна - це сірка, розчинена у вуглеці коксу, і сірка вуглець - сірчистих комплексів. У мінеральній частині коксу сірка присутня у вигляді сульфідів заліза, кальцію і інших металів. Органічна сірка складає 75 – 80 % усієї сірки коксу, а сульфідна 20 – 25 %. Зміст сірчистих з'єднань в коксі по-різному залежно від сірчистості коксованого вугілля.

Вихід летючих речовин характеризує міру "готовності" коксу, тобто міра завершеності реакцій, що протікають при коксуванні вугілля. Вихід летючих речовин визначають, нагріваючи навішування коксу, змоченого бензолом, в муфельній печі при $850 \pm 10^\circ\text{C}$ протягом 7хв. Втрату маси навішування коксу визначають у відсотках і відносять до абсолютно сухого коксу або до беззольної горючої маси.

Нині у великому коксі вихід летючих речовин зазвичай складає від 0,7 до 1,2%. Межа розбіжності паралельних визначень, що допускається, з однієї і тієї ж аналітичної проби рівна 0,3%, тобто точність аналізу невелика. Тому по виходу летючих речовин у великих шматках не можна порівнювати міру готовності коксу. Краще для цієї мети використовувати вихід летючих речовин в дрібних класах коксу (менш 10мм), тому що абсолютна його величина більша (до 10%).

Використовуване іноді вираження "зміст летючих речовин" неправильний, оскільки в коксі летючих речовин немає, а втрата маси коксу при визначенні виходу летючих речовин пояснюється додатковим розкладанням його при прожаренні.

Фосфористі з'єднання вугілля при коксуванні повністю переходять в кокс у вигляді фосфатів. Фосфористість коксу визначається фосфористістю початкового вугілля і може бути змінена тільки при зміні сировинної бази коксування.

Розглянуті вище хімічні аналізи передбачені схемою контролю якості коксу і виконуються з середньозмінних проб коксу. Елементарний аналіз коксу внаслідок складності методики і тривалості визначення роблять порівняно рідко.

Елементарний склад промислового коксу, віднесений до горючої маси, коливається приблизно в наступних межах: вуглець 96 - 98%, азот 0,5 - 2,0%, водень 0,5 - 1,0% і кисень 0,2 - 1,5%.

Відмінності у складі початкової сировини для коксування позначаються на елементарному складі високотемпературного коксу лише у вмісті азоту, якого в коксі 75 - 80% від змісту в початковій сировині. Інші складові залежать в основному від режиму коксування. Зміст вуглецю в коксі збільшується з підвищенням кінцевої температури коксування, оскільки летючі речовини коксу утворюються за рахунок виділення водню і кисню з частиною вуглецю. Оскільки азот і кисень є баластом органічної частини коксу як палива, то для характеристики коксу зазвичай визначають зміст в ньому вуглецю і водню. Для цього навішування коксу спалюють в струмі кисню з наступним визначенням кількості CO_2 , що утворилися, і H_2O .

1.1.1 Фізичні властивості коксу

До фізичних властивостей коксу відносяться такі властивості, які не залежать від величини, форми і текстури його шматків. Це – мікроструктура, істинна і уявна щільності, пористість, електропровідність (чи електроопір), структурна міцність, міцність на розчавлювання, а також теплові властивості коксу (теплоємність, теплота згорання, температура займання, теплопровідність, температуропровідність).

Молекулярна будова органічної маси коксу багато в чому визначається кінцевою температурою процесу. Основна термостійка частина речовини представлена на циклічним полімеризованим вуглецем,

що утворює структурно впорядковані елементарні одиниці. Рентгенографічні дослідження показують, що такими одиницями є плоскі сітки, аналогічні моношару графіту, але віддалені один від одного на відстань більшу, ніж у графіту (3,5Å проти 3,36Å).

З підвищенням температури кінця коксування впорядкованість структури зростає, а відстань між плоскими сітками зменшується. При вторинному нагріві до 1700°C відстань між ними доходить до 3,45Å. Взаємна орієнтація плоских сіток, тобто тривимірне впорядкування структури, характерне для структури графіту, починається при ще вищих температурах.

Істинна щільність (маса одного кубічного сантиметра тонко - подрібненого коксу) визначається в пікнометрі. При подрібненні коксу під сито 0,02см практично усувається вплив пор, тому результат виміру можна вважати щільністю коксової речовини. Щільність коксу завжди вище за щільність коксованого, вугілля. При істинній щільності сухої маси коксованого вугілля 1,3 - 1,4г/см³ (зольність 7 - 8%) істинна щільність коксу складає приблизно 1,87г/см³. Істинна щільність коксу збільшується з підвищенням кінцевої температури коксування.

Уявна щільність є масою одиниці об'єму кускового коксу. Для звичайного виробничого коксу уявна щільність лежить в межах 0,8 - 0,9г/см³. Її визначають в шматках розміром 25 - 60мм. Більші шматки додроблюють. Маса проби (біля 3кг) визначається після висушування. Об'єм шматків встановлюють або гідростатичним зважуванням, або волюмометрическим методом після просочення шматків водою. Потім знайдена маса ділиться на об'єм.

Загальну пористість Π коксу розраховують на підставі даних про істинну і уявну щільність по формулі:

$$\Pi = \frac{d_u - d_k}{d_u} \cdot 100, \% \quad (1.1)$$

де d_u, d_k , - відповідно, істинна і уявна щільність коксу, г/см³.

Загальна пористість доменного коксу, отриманого за звичайних умов коксування, коливається в межах 45 - 55%.

Уявна, або видима пористість Π_0 , - поняття, використовуване разом із загальною пористістю, - це відношення об'єму пор коксу, що заповнюються водою, до об'єму досліджуваних шматків коксу. Визначається видима пористість разом з уявною щільністю, але додатково кокс зважують після просочення водою.

Розрахунок ведуть по формулі:

$$\dot{I}_i = \frac{G_2 - G_1}{G_2 - G_3} \cdot 100, \% \quad (1.2)$$

де G_1 - маса сухого кокса, г;

G_2 - маса коксу, насиченого водою, г;

G_3 - маса коксу, насиченого водою та зануреного у воду, г.

Пористість складає зазвичай 85-95% загальної пористості. Діаметр пор коливається в межах від 90 до 1200мкм.

Кількість і розмір пор коксу залежать від багатьох чинників технологічного процесу. Так, при більшій щільності завантаження пористість менша. Підвищується пористість при збільшенні швидкості коксування, мірі подрібнення і виходу летких речовин початкової сировини та ін.

При вторинному нагріві до 1500°C в нейтральному або відновному середовищі загальна пористість зростає на 5-7% при одночасному збільшенні істинної щільності коксу. Видима пористість для доменного коксу складає 40-50%, а для ливарного - 35-45%.

Питомий електроопір або зворотну величину - питому електропровідність часто використовують в практичній роботі при оцінці якості коксу і характеристики температурного режиму коксування. Цей показник визначають як для монолітного шару коксу, так і для коксового порошку. Питомий електроопір коксу зменшується при зростанні і впорядкуванні вуглецевих сіток коксової речовини з підвищенням температури процесу коксування. Оскільки питомий електроопір коксу практично залежить тільки від температурного режиму, величина питомого електроопору може бути характеристикою температурних умов коксування. На практиці частіше користуються методикою, по якій визначають електроопір спресованого при тиску 14,7МПа (150кгс/см²) циліндричного брикета з коксового порошку, який заздалегідь звільняється від металу за

допомогою магніта. Результати визначення перераховують в одиниці виміри ($\text{Ом}\cdot\text{мм}^2/\text{м}$). При цих визначеннях зазвичай користуються аналітичною пробою коксу, яку готують для виробництва технічного аналізу. У 1971р. у Дніпропетровському металургійному інституті (ДМетІ) був запропонований метод виміру електроопору на шматках коксу довільної форми (чотирьохзондовий метод).

Цим методом визначають електроопір власне речовини коксу, тоді як при вимірах на порошках цю величину точно визначити неможливо із-за впливу перехідних опорів між окремими зернами. Особлива методика вимірів практично повністю виключає вплив тріщин в шматках на результати вимірів. Вимірний таким методом електроопір у декілька разів нижчий за величини, що отримуються при вимірі електроопору порошків з того ж коксу. Обидві величини добре узгоджуються між собою.

По класах крупності найбільший електроопір показує клас нижче 10мм і 10 - 25мм, а найменший - клас 25 - 40мм, що пояснюється специфікою умов їх освіти.

Опір коксу роздавлюючим зусиллям (опір стискуванню) визначають при випробуванні шматків коксу без зовнішніх тріщин на відповідних апаратах. Останнім часом почали випробовувати на стискування розжарені зразки коксу, бо, на загальну думку, розжарений кокс має значно менший опір стискуванню.

Твердість коксу визначається твердістю стінок пор. Твердість коксу оцінюють по його абразивній здатності, яку визначають по втраті ваги алюмінієвого диска, що обертається із швидкістю 30об/хв відносно навішування коксу розміром менш 0,5мм, що притискається під тиском 0,24 МПа (метод Я.Е. Гинсбурга). Твердість по Я.Е. Гинсбургу залежить від властивостей початкової сировини, щільність засипу і підвищується із збільшенням температури у кінці коксування. Швидкість нагріву і тривалість витримки при певній температурі істотно не впливають на показники.

За даними ДМетІ закономірної зміни твердості коксу різних класів крупності немає, але клас 25 - 40мм в усіх випадках найбільш твердий.

Відомий також метод визначення твердості по витраті роботи на утворення одиниці об'єму речовини коксу при шліфуванні зразка у формі призми наждачним полотном під тиском 0,068МПа.

Структурна міцність коксу обумовлена твердістю і товщиною стінок пор. Вона визначається випробуванням зерен розміром 3 - 6мм, отриманих при дробленні шматків коксу. Структурна міцність по методу Н.С. Грязнова зі Східного вуглехімічного інституту (ВУХИН) знаходиться по кількості (у %) коксу, що залишився, більше 1мм після спільного обертання коксу і металевих куль діаметром 15мм в сталевому циліндрі з внутрішнім діаметром 25мм і завдовжки 300мм при швидкості 25об/хв протягом 40хв. Циліндри обертаються навколо поперечної осі в спеціальному утримувачі. Міцність може характеризуватися і роботою, витраченою на утворення одиниці нової поверхні. Для цього визначають зовнішню поверхню класу менш 1мм в поверхньовимірювачі Гіпроцементу (апарат Товарова), обчислюють приріст поверхні і відносять його до кількості витраченої роботи. Оскільки робота і початкова поверхня постійні, основна відмінність полягає у величині поверхні дрібноти, відсіяної на ситі 1мм.

Структурна міцність коксу залежить від природи коксованого вугілля і режиму коксування (вона вище при великих кінцевих температурах процесу). Для різних класів крупноти одного і того ж металургійного коксу структурна міцність збільшується із зменшенням крупноти шматків і із збільшенням щільності завантаження. Структурна міцність доменного коксу змінюється в межах 65 - 85%.

Показник структурної міцності коксу застосовується при різних дослідженнях, пов'язаних з вдосконаленням шарового процесу коксування і вивченням нових технологічних прийомів підготовки шихти і отримання коксу.

Іноді при оцінці якості коксу використовують показники його теплових властивостей, наприклад теплоту згорання.

Теплота згорання коксу завжди нижче за теплоту згорання початкового вугілля із-за більшої зольності коксу. Оскільки органічна маса коксу складається в основному з вуглецю, теплота згорання коксу трохи розрізняється. Найнижча теплота згорання складає 28050 - 31400кДж/кг (6700 - 7500ккал/кг). Визначають її в калориметричній бомбі або обчислюють за даними елементарного складу.

Теплоємність коксу (на суху масу) залежить від змісту в ньому вуглецю, виходу летючих речовин і зольності. Обчислюють її зазвичай як середню зважену по значеннях теплоємності вуглецю коксу (приймається по теплоємності графіту), летких речовин (по теплоємності водню) і золи (по теплоємності кварцу). Теплоємність коксу залежить від його молекулярної структури і зростає для коксу, отриманого при вищих кінцевих температурах коксування.

Збільшення зольності дещо знижує загальну теплоємність коксу. Практично середня теплоємність коксу коливається від 1,4 до 1,5кДж/(кг·град).

Теплопровідність коксу залежить від теплопровідності його органічної речовини, мінеральних домішок, а також від його пористості. У холодному стані теплопровідність залежить ще і від вологості коксу. При підвищенні температури кінця коксування теплопровідність коксу збільшується.

Теплопровідність коксу, як і його теплоємність, мало залежить від природи початкового вугілля. Значення теплоємності і теплопровідності коксу важливі при різних дослідженнях, але мало характеризують кокс як металургійне паливо.

1.1.2 Фізико-хімічні властивості коксу

До фізико-хімічних властивостей коксу відносять його горючість, реакційну здатність, змочуваність.

Горючістю називається хімічна активність коксу, визначувана пропусканням повітря або кисню через розжарений кокс. Вона характеризує швидкість згорання коксу.

Реакційна здатність коксу - це хімічна активність, визначувана пропусканням вуглекислого газу або пари через шар розжареного коксу при певній температурі. Деякі автори замінюють термін "реакційна здатність" терміном "відновна здатність". Чисельно реакційна здатність виражається константою швидкості реакції Будуара, яка показує кількість оксиду вуглецю, отриманого на одиницю маси коксу в одиницю часу. Ця константа збільшується з підвищенням температури проведення досвіду, тому

порівнянними можна рахувати лише результати, отримані при одній і тій же температурі дослідів.

Дослідження зразків коксу різних властивостей показали, що горючість і реакційна здатність змінюються паралельно. М.А. Мейерс вважає, що при досить точному визначенні показника хімічної активності коксу одним методом можна теоретично підрахувати показники реакційної здатності, які будуть отримані при випробуванні будь-яким іншим методом. Реакційна здатність визначається в пробі з розміром шматків 0,5 - 1,0мм або 3 - 4мм. Від розміру шматків залежить горючість коксу: дрібні шматки коксу мають більшу горючість, ніж великі, що пояснюється розвиненішою поверхнею дрібних шматків. Реакційна здатність коксу залежить від природи початкової сировини і умов коксування (період коксування і температурний режим).

Найбільшу реакційну здатність має кокс з малометаморфизованого вугілля (газових), а найменшу - кокс з вугілля середньої стадії метаморфізму (коксівних). Збільшення константи швидкості реакції з підвищенням температури дослідів відрізняється для коксу, отриманого з різного вугілля.

Реакційна здатність промислового коксу зменшується з підвищенням температури кінця коксування. Деякі дослідники вважають, що визначальними чинниками реакційної здатності коксу є властивості початкової сировини, інші вирішальну роль відводять умовам коксування. Обидві думки експериментально обґрунтовані. На користь першої говорить підвищена реакційна здатність коксу з вугілля низької стадії метаморфізму, на користь другої - залежність між реакційною здатністю і змістом водню в коксі, істинною щільністю, електропровідністю, тобто властивостями, які багато в чому залежать від кінцевої температури коксування. Мабуть, залежно від конкретних умов, переважаючим чинником можуть виявитися або властивості початкової сировини, або умови коксування.

Реакційна здатність коксу різних класів крупноти по дослідженнях УХИНа зменшується зі зниженням великої класу. Прямого зв'язку між пористістю і реакційною здатністю коксу не встановлено. При різних добавках в шихту, особливо мінеральних, пористість і реакційна здатність можуть змінюватися в протилежних напрямках (пористість

знижується, а реакційна здатність збільшується). Це пов'язано з каталітичною дією деяких металів і їх оксидів на процес окислення вуглецю коксу. Добавка антрациту в шихту знижує реакційну здатність коксу.

Змочуваність шматків коксу шлаком і металом, швидкість просочення шматків і сорбційна здатність впливають на хід дренажування рідких продуктів плавки, співвідношення зон прямого і непрямого відновлення, газопроникність стовпа матеріалів в нижніх зонах доменної печі і інші умови протікання доменного процесу. Загальноприйнятих поглядів на значення цих властивостей, як і достатніх даних для формулювання вимог до них, поки що немає.

Сорбційна здатність коксу визначається за допомогою фотоколориметричних методів по зміні концентрації різних барвників в розчині. Підвищену цікавість дослідники виявляють до вивчення сорбційної здатності коксу. Це пояснюється тим, що при визначенні реакційної здатності не враховується вплив поверхні на величину константи швидкості реакції (одиниці виміру константи швидкості реакції мл/(г·с)). Поверхня може змінюватися за рахунок розміру і кількості пор, що заважає правильно порівняти реакційну здатність коксу. Величина сорбційної здатності може дати уявлення про розміри істинної внутрішньої поверхні коксу.

1.1.3 Фізико-механічні властивості коксу

Під фізико-механічними властивостями коксу мають на увазі крупність шматків, рівномірність гранулометричного складу і міцність по відношенню до подрібнюючих і стираючих зусиль, тобто властивості, пов'язані з величиною і формою шматків коксу. Ці властивості було б правильніше назвати фізико-механічними властивостями насипної маси, розуміючи під насипною масою сукупність шматків і порожнеч між ними в стані насипу в цьому об'ємі. При цьому розмір, форма і рівномірність шматків (у загальному випадку - розподіл шматків по розмірах) визначає властивості насипної маси коксу в кожний момент, а міцність шматків коксу, тобто їх здатність чинити опір дроблячим і стираючим зусиллям, є чинник стабільності властивостей

насипної маси коксу при накладенні (дії) на неї руйнівних зусиль. Крупність і розподіл шматків по розмірах визначається за даними ситового аналізу.

Насипна маса як сукупність порожнеч і шматків коксу, що заповнюють якийсь певний об'єм, має свою кількісну характеристику - величину насипної маси коксу, тобто маси шматків коксу в одиниці об'єму.

До недавнього часу цей показник називали "насипною вагою" коксу. Такий показник у вітчизняній практиці рідко застосовується для характеристики фізико-механічних властивостей коксу. Іноді питому насипну масу вимірюють при розрахунках, пов'язаних із заповненням коксом різних місткостей.

Питома насипна маса змінюється під дією на кокс руйнівних зусиль і багато в чому визначається величиною шматків, їх формою і розподілом по розмірах.

Насипна вага залежить від ситового складу, щільності укладання шматків, уявної питомої ваги і вологості коксу. На одному і тому ж заводі, де коливання зольності і уявної питомої ваги коксу відносно невеликі, основним чинником добових коливань насипної ваги є міра рівномірності ситового складу.

Ситовий, або гранулометричний, склад визначається розсіванням проби коксу на декількох ситах з певними розмірами отворів.

У міжнародній практиці прийняті сита з круглими отворами 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 100; 120 і 140мм в діаметрі, а також з квадратними отворами $1\frac{1}{2}$; $3\frac{3}{4}$; 1; $1\frac{1}{2}$; 2; 3; 4 і 5 дюймів збоку квадрата.

Для спрощення ситового аналізу раніше користувалися меншим набором сит з квадратними отворами із стороною квадрата 10; 25; 40; 60; 80мм або круглими діаметром 10; 20; 30; 40; 60; 80мм.

Маса проби для ситового аналізу складається з 12 - 15 порцій по 20 - 35кг кожна. Загальна маса усієї проби рівна 300 - 350кг.

Рівномірне і невелике навантаження на грохот забезпечується живильником. На грохоті встановлені в 2 яруси сита з квадратними отворами; верхній ярус - сита з отворами 25×25 (перше по ходу коксу) і 80×80мм (друге). На нижньому ярусі розташовані сита з отворами 40×40 і 60×60мм.

Таким чином, кокс ділиться на шматки розмірами більш 80мм, 60 - 80, 40 - 60, 25 - 40 і менш 25мм. Усі шматки, що пройшли через сито з великими

отворами і що залишилися на наступному по розмірах ситі з меншими отворами, утворюють клас коксу. Замість того, щоб визначати число шматків в кожному класі, знаходять загальну масу їх і обчислюють відсоток змісту в коксі класу кожного інтервалу. Таким чином, розподіл шматків по розмірах характеризується відсотковим вмістом в коксі шматків дискретних класів крупноти.

Збіжність результатів розсівання на механічному грохоті і при ручному розсіванні задовільна. Чіткість відділення окремих класів складає від 94 до 98%.

При використанні сит з круглими отворами збіжність результатів ситового аналізу вища.

Результати розсівання на ситах з квадратними отворами відрізняються від результатів розсівання на ситах з круглими отворами (при діаметрі отворів, рівному сторонам квадрата). Це пояснюється більшою площею квадратного отвору і специфікою форми шматків коксу. В той же час дані, отримані при розсіванні на ситах з однією формою отворів, можна розрахунком привести до результатів розсівання на ситах з іншою формою отворів. В середньому коефіцієнт перерахунку дорівнює 1,14.

Максимальний розмір шматків товарного коксу може дорівнювати половині ширини камери коксування, а мінімальний залежить від умов підготовки коксу до використання.

Ситовий склад коксу залежить як від технологічних чинників його виробництва, так і від властивостей початкової сировини. Умови коксування і властивості сировини впливають на зміст в коксі шматків розміром більш 80мм і менш 40мм. Зміст класу 60 - 80мм менше залежить від умов коксування. Подальша підготовка коксу до використання дозволяє в широких межах змінювати ситовий склад і характеристики міцності коксу, проте це зв'язано з деякими втратами ресурсів крупного коксу (у зв'язку з переведенням його в дрібні класи при руйнуванні).

Не дивлячись на те, що ситові розсівання коксу тривалий час застосовуються і в дослідницькій, і у виробничій практиці, вони не отримали ще належного використання, очевидно, із-за недостатньої наочності табличного оформлення, результатів ситового аналізу. В той же час є ряд

способів обробки цих результатів з отриманням однозначних узагальнювальних показників.

Форму шматків коксу деякі дослідники відносять до найважливіших чинників, що визначають газодинаміку стовпа шихтових матеріалів в доменній печі. Існує думка, що форма шматків багато в чому визначає результати ситового аналізу, роблячи їх непоказовими.

В більшості випадків користуються середньозваженим діаметром, як простішим в обчисленні і таким, що дає певне уявлення про середню крупність коксу, або гармонійним.

Середньозважений діаметр шматків звичайного доменного коксу коливається в межах 55 - 65мм.

Великий вплив на стабільність властивостей насипної маси чинить тріщиноватість коксу. Тріщиноватість оцінюють по кількості і протяжності тріщин на поверхні шматка методом А.С. Брука і М. Р. Мойсика. Мірою поверхневої тріщиноватості кускового коксу називається відношення довжини проєкцій подовжніх і поперечних тріщин, видимих на поверхні усіх граней шматка, до площі проєкцій цих граней. Розрізняють подовжню, поперечну і загальну тріщиноватість.

Загальну тріщиноватість можна визначити рентгенографічним методом. В цьому випадку враховуються також внутрішні тріщини, тобто такі, які не виходять на поверхню шматків. На тріщиноватість впливають властивості початкової сировини і швидкість коксування.

Міра тріщиноватості шматків, розмір яких більш 60мм, знаходиться зазвичай в межах 0,15 - 0,30см/см².

1.2 Основні властивості пека

1.2.1 Фізико-хімічні властивості пеків

Пек кам'яновугільний є продуктом коксового виробництва. При коксуванні спеціальних сортів вугілля (що коксуються) в коксових батареях отримують: кокс, смолу коксування, і гази коксування. Кокс з вугілля, що коксується, містить багато мінеральних домішок і не годиться для електродного виробництва. У смолі коксування вміст

домішок невеликий, і вона служить сировиною для виробництва кам'яновугільного пека.

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

Пек - це однорідна на вигляд, термопластична речовина чорного кольору з блискучим раковистим зломом. Елементний склад (%): 92 - 93 C; 4,3 - 4,7 H₂; 0,3 - 0,85 S; 1,7 - 1,8 N₂; 0,8 - 1,0 O₂. Щільність 1,2 - 1,3г/см³, зольність 0,2 - 0,3%. Не має певних температур плавлення і твердіння; плавиться в інтервалі, що характеризується температурою розм'якшення. Розрізняють пек кам'яновугільний середньотемпературний (температура розм'якшення 65 - 90°C; вихід летючих речовин, що утворюються при термічному розкладанні, 53 - 63%) і високотемпературний (температура розм'якшення 135 - 150°C; вихід летючих речовин, що утворюються при термічному розкладанні 43 - 54%).

Основні фізико-хімічні показники для обох сортів пека: щільність, в'язкість, поверхневе натягіння, теплоємність, теплопровідність. Вони визначаються характеристикою сировини і умовами отримання пеків.

Так, на фізико-хімічні показники середньотемпературного пека чинять вплив якість смоли і умови її фракціювання. Якісні показники високотемпературного пека визначаються методом і технологією його отримання, в першу чергу, мірою термічної дії.

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

Для середньотемпературних пеків це пояснюється тим, що при фракціюванні смоли шляхом термічної дії змінюються первинні властивості нестійких речовин. В результаті процесів конденсації, полімеризації і розкладання з наступним ущільненням частини продуктів розкладання утворюються нові речовини, нерозчинні в

толуолі, піридині і інших розчинниках. Внаслідок своєї нелетючості ці речовини залишаються в печі і, в основному, характеризують якість його. На кількість нерозчинних речовин, окрім нагріву, впливають такі умови фракціонування смоли, як тиск, температура, тривалість термічної дії і витрата водяної пари. Таким чином, залежно від умов проведення процесу фракціонування смоли склад пеку змінюється, головним чином, за рахунок різного змісту нерозчинних речовин. Останні мають вирішальне значення для оцінки якості пека, що йде на переробку у високотемпературний пек і надалі, - в електродний кокс.

Вивченням пека залежно від умов отримання займалися багато дослідників. Пеки, отримані при фракціонуванні смоли, під вакуумом містять менше нерозчинних речовин, ніж пеки, отримані під нормальним тиском. Спостерігається пряма залежність змісту нерозчинних речовин в печі від величини вживаного вакууму.

При фракціонуванні смоли за участю водяної пари міра підвищення змісту в печі нерозчинних речовин менша, ніж при фракціонуванні без пари, і більше, ніж при фракціонуванні під вакуумом.

Швидкість фракціонування смоли дуже істотно впливає на зміст нерозчинних речовин. Чим швидше проводиться нагрів смоли, тим менша швидкість процесів утворення продуктів ущільнення. Вважають, що зміни якості пека при підвищенні швидкості аналогічні змінам при фракціонуванні смоли під зниженим тиском.

Апаратне оформлення вживаних в промисловій практиці способів фракціонування смоли спрямоване на максимальне запобігання розвитку процесів полімеризації, конденсації і розкладання нестійких з'єднань смоли, що досягається переходом до фракціонування смоли в безперервно діючих трубчастих агрегатах, оснащенням кубових агрегатів періодичної дії потужними вакуум-насосами.

Це в деякій мірі обмежує можливості отримання оптимальної сировини для виробництва електродного коксу, коли вимагається пек з максимальним змістом продуктів ущільнення. Не менш істотним чинником, що впливає на якість середньотемпературного пека, є також початкова характеристика смоли, яка у свою чергу залежить від природи

вугілля і умов коксування. Характеристика пеків з близькою температурою розм'якшення, отриманих в однакових умовах, але з різних смол, приведена в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 - Характеристика пеків залежно від властивостей смоли

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

З таблиці видно, що підвищення змісту в пеці речовин, нерозчинних в толуолі, повністю відповідає підвищенню утримування їх в смолі. Характеристика смоли і умови її отримання позначаються і на інтенсивності протікання термічних і хімічних процесів, що впливають на фізико-хімічні показники пека. Вплив сировини проявляється також і при переробці середньотемпературного пека у високотемпературний.

Щільність пеків - вище за одиницю і коливається в межах 1,25 - 1,29 для пеків з температурою розм'якшення 65 - 80°С (середньотемпературних) і 1,30 - 1,34 для пеків з температурою розм'якшення 135 - 160°С (високотемпературний).

Щільність підвищується з температурою розм'якшення; характер її зміни підкоряється лінійній залежності.

Основний чинник, що впливає на щільність, вихід нерозчинних речовин. Це видно з таблиці 1.2, в якій приведені значення щільності для пеків з близькими температурами розм'якшення, але різним виходом речовин, нерозчинних в толуолі.

Таблиця 1.2 – Зміна щільності пека залежно від виходу нерозчинних речовин

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

З підвищенням температури нагріву лінійна залежність щільності від температури розм'якшення пеків зберігається (таблиця.1.3).

Таблиця 1.3 - Залежність щільності від температури розм'якшення пеків

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

В'язкість середньотемпературних пеків міняється залежно від температури нагріву і від властивостей пека, зокрема, від виходу нерозчинних речовин; у тому і іншому випадку для в'язкості характерна різка зміна значень в певних температурних інтервалах. Аналогічний характер кривих в'язкості зберігається також при визначенні цього показника для високоплавкого пека.

Пек відноситься до поганих провідників тепла. Середня теплоємність пеків з температурою розм'якшення 130 - 150°С коливається в межах 0,344 - 0,395 кал/г·°С в інтервалі температур 20 - 150°С, змінюючись при цьому лінійно з підвищенням температури визначення (таблиця. 1.4).

Таблиця 1.4 - Середня теплоємність пеків

Температура розм'якшення, °С	Речовини, нерозчинні в толуолі, %	Середня теплоємність, кДж/кг·К			
		20-150°С	20-200°С	20-250°С	30-300°С
128	38,0	1,60	1,68	1,76	1,85
145	41,9	1,59	1,69	1,80	1,86
150	48,2	1,62	1,71	1,81	1,87
130	38,4	1,44	1,53	1,63	1,89
150	48,1	1,41	1,44	1,62	1,87

Пек слабо еластичний. У міру підвищення температури розм'якшення еластичність його знижується. Мірою еластичності може служити дуктильність. Дуктильність пека з температурою розм'якшення 75°С складає: при температурі нагріву 25°С - 0,15см, 45°С - 0,20см, 55°С - 0,40см.

Плинність пека з температурою розм'якшення 75°С при температурі нагріву 55°С складає $3,5 - 8,0 \cdot 10^{-4}$ см залежно від навантаження (6 - 15кг/см²).

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

1.2.2 Технологічні властивості пеків

Для оцінки пека як сировини для коксування велике значення має вивчення його технологічних властивостей: газовиділення, спіклівості і здатності до утворення коксового залишку. При вивченні характеру газовиділення пеків може бути використаний видозмінений метод, зазвичай вживаний при дослідженні вугілля і заснований на фіксації втрати у масі летючих речовин при нагріванні навіски речовини.

Початок максимального газовиділення середньотемпературних пеків відповідає температурі 323 - 342°C, кінець 500 - 515°C. Високоплавкі пеки характеризуються меншими значеннями температурного інтервалу, швидкості газовиділення і сумарної втрати у масі.

Відмінності в характері газовиділення середньотемпературного і високоплавкого пеків є наслідком різного групового складу їх і специфічного газовиділення окремих складових пека. Вирішальний вплив на хід газовиділення високоплавкого пека чинить зміст в нім α -складової, що відрізняється зниженим сумарним газовиділенням.

Газовиділення α -фракції пеків відбувається спокійно. Швидкісні криві не мають максимуму. Газовиділення β -складової супроводжується сильним спученням і викидами. Тому при визначенні газовиділення зменшують навішування пеку до 0,5г і додають пісок.

Для оцінки пеків запропонований також коефіцієнт спікливості, який добре узгоджується з показниками групового складу і властивостями окремих складових.

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

Як індекс спікливості приймається величина розчавлювання коксових корольків, тобто той вантаж, під дією якого коксовий корольок руйнується.

У таблиці 1.5 приведені значення індексу спікливості середньотемпературного і високоплавкого пеків.

При визначенні спекаючої здатності окремих складових середньотемпературного пека встановлено, що найвищий показник дає β -складова. Проте при співвідношенні 1:4 (де одна частина - β -складова, а чотири частини - пековий кокс) виходять міцні коксові корольки, але непридатні до випробування, з коронкою посередині і підведеними краями.

Таблиця 1.5 - Спекливість пеків

Найменування пека	Температура розм'якшення, °С	Речовини, нерозчинні в толуолі, %	Вихід летючих речовин, %	Коксовий залишок по методу двох тиглів, %	Опір королька розчавлюванню, кг/см
Середньотемпературний	74	19,64	67,9	43,4	3,87
Високотемпературний	162	58,70	36,9	74,0	4,45

Така ж картина спостерігається і при співвідношенні 1:2,5. При співвідношенні ж 1:5 виходять корольки з рівною горизонтальною поверхнею, придатні до випробування на розчавлювання.

При визначенні спекаючої здатності α - складова в співвідношенні з коксом 1:2,5 виходять сильно спучені, слабкі, порожні усередині корольки.

Збільшення змісту пекового коксу до співвідношення 1:4 не усуває спучення α - складової, не дивлячись на те, що при цьому співвідношенні частина коксу залишається сипкою. Спекаючої здатності γ -складова не має. Вона не дає коксового залишку.

Істотним технологічним показником є коксовий залишок, що отримується в результаті нагріву пека до повного видалення летючих. Залежно від вживаної методики виходять різні результати по виходу коксового залишку. Якщо проводити визначення в платиновому тиглі при швидкому нагріві, вихід коксу для середньотемпературного пека складе 32 - 39%. Вихід коксу по методу двох тиглів з тривалішим часом нагріву складає 43 - 46%.

При ще повільнішому нагріві (3 години) вихід коксового залишку значно збільшується і складає 56 - 62%. Величини приблизно такого ж порядку по коксовому залишку виходять і при визначенні газовиділення середньотемпературних пеків.

Вихід коксу збільшується при зменшенні швидкості нагріву. Це відбувається в результаті додаткового коксування тих фракцій пека, які газифікуються при швидкому нагріві.

Метод 3-годинного коксування представляє значний інтерес, оскільки він дає вихід коксу, відповідний виробничому. Між величиною коксового залишку, виходом речовин, нерозчинних в толуолі, і виходом летючих існує залежність: коксовий залишок збільшується у міру зростання змісту нерозчинних в толуолі, вихід летючих при цьому зменшується.

Аналогічна залежність зберігається і за умови застосування для визначення нерозчинних речовин інших розчинників - піридину і антраценового масла. Оскільки високотемпературний пек відрізняється підвищеним вмістом нерозчинних речовин, то і по коксовому залишку він відрізняється від середньотемпературного підвищеним виходом.

1.2.3 Хімічний склад пеків

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

Пек розділяють на фракції при послідовному екстрагуванні декількома розчинниками, причому кожен з них додають після ретельного видалення попереднього.

Кращими розчинниками кам'яновугільного пека є піридин, анілін, хлороформ. Знижену розчинювальну здатність по відношенню до пеку мають сірковуглець, хлороформ, дихлоретан, толуол, бензол. У етиловому спирті і нафтових продуктах розчинність пека ще нижча.

Найбільш поширений метод визначення групового складу полягає в послідовній обробці пека спочатку бензолом для виділення нерозчинної в нім частини (так званою α -фракції), потім після видалення розчинника - в розподілі частини, що залишилася, на фракцію, нерозчинну в бензині (β - фракція) і розчинну в бензині (γ - фракція).

При збільшенні числа розчинників кількість фракції може бути відповідно збільшена.

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

Фракція, нерозчинна в бензолі, є чорним порошком, який при нагріванні не переходить в рідкий стан і не має еластичних і пластичних властивостей. Фракція, розчинна в бензолі, але нерозчинна в бензині, є пекоподібною речовиною чорного кольору з блискучою поверхнею, здатна розм'якшуватися при нагріванні і витягуватися в нитку. Фракція, розчинна в бензолі і в бензині, є коричнево-червоною масою, сумішшю масла і кристалів.

З підвищенням температури розм'якшення пека вихід нерозчинних в бензолі фракцій підвищується за рахунок зменшення виходу двох інших. Нерозчинна в бензолі фракція обробкою піридином може бути розділена на дві: нерозчинну і розчинну в піридині, які відрізняються елементарним складом і питомою вагою. На підставі цього можна припустити, що фракція, нерозчинна в бензолі, у свою чергу, є сумішшю продуктів, з різною мірою конденсації, складу, структури, мають різну розчинність, плавкість, коксовий залишок і т. д.

Вихід з'єднань, нерозчинних в піридині, змінюється залежно від порядку обробки пека розчинниками.

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

Завдяки плавному переходу між окремими складовими, пек є єдиним цілим і його властивості визначаються сумою властивостей окремих складових.

Молекулярна вага нерозчинних в бензині і розчинних в бензолі фракцій середньотемпературного пека складає 486 - 255, відповідних фракцій високоплавкого пека - дещо вищий (512 - 290).

Аналогічні значення молекулярних вагів для середньотемпературного пека багатьма іншими дослідниками встановлені для основної маси пека (у кількості 81,9% в межах 538 - 315).

Хімічний склад кам'яновугільних пеків до теперішнього часу мало вивчений. Відомо, що пек складається в основному з висококиплячих ароматичних і гетероциклічних з'єднань.

При вивченні хімічного складу використовується не сам пек, а продукти його переробки: фракції, що отримуються при перегонці, смола, що отримується при коксуванні, дистиляти, що виділяються в процесі підвищення температури розм'якшення пека.

Використання для з'ясування хімічного складу продуктів переробки пека пояснюється його специфічними властивостями. Із-за наявності з'єднань, що висококонденсують, пек нерозчиняється повністю ні в одному з відомих розчинників. Особливо великий залишок виходить при розчиненні пеків з високою температурою розм'якшення.

Вважається, що в печі можна чекати наявності великої кількості з'єднань - більше 180, а може бути і близько 5000. Кількість насправді виділених з'єднань складає близько ~50.

За допомогою адсорбційного аналізу доведена наявність в печі 2,3-бензантрацена, 1,2-бензкарбазола, бразана; шляхом обробки фракцій пека, киплячих вище 400°C, різними розчинниками в з'єднанні із ступінчастою кристалізацією і утворенням пикратів виділені: 3,4-бензпирен, 1,2-бензпирен, 1,2-бензантрацен, перилен. Методом калиплавлення з цієї ж фракції були отримані 1,2 - і 2,3-бензофлуорен. Фракція, що википає вище піреновою, виявилася багатою кисневмісними з'єднаннями, зокрема бразаном. З маточного розчину бразана був виділений 1,9-бензоксантен.

Фракціонуванням під вакуумом, кристалізацією, хроматографією і хімічними методами з середньотемпературного пека виділені наступні з'єднання: флюорантен, 1,2-бензантрацен, хризен, 4-метилпирен, 1-2-8-триметилфенантрен, нафтацен, алкилбразан, 2-3-бензокарбазол, трифенілен, 1-2-бензофлуорен.

У пекових дистиллятах знаходиться 5 - 6% основаній. У чистому вигляді отриманий 3,4-бензакридин; виділений також β -нафтиламін.

До складу пека, окрім відомих поліциклічних ароматичних з'єднань (карбо- і гетероциклічних, як пирен, хризен, нафтацен, бразан і трифенілен), можливо, входять продукти полімеризації і конденсації, дуже активні і нестійкі до нагрівання і дії каталізаторів, навіть при температурі 300°C знову здатні полімеризуватися і конденсуватися.

Завдяки наявності великого числа полярних гетероциклічних з'єднань підвищена активність в печі повинна проявлятися за рахунок електростатичних зв'язків, існуючих як усередині молекули між різнойменно зарядженими атомами, так і між окремими молекулами.

На підставі викладеного хімічний склад пека може бути представлений таким чином.

Фракція, розчинна в бензолі (β -фракція), це сума карбо- і гетерогенних поліциклічних ароматичних з'єднань з 4-6 бензоловими ядрами. Фракція, розчинна в бензині (γ -фракція), характеризується наявністю багатокільчастих з'єднань (типу динафтокоронен, тетранафтопирен) з молекулярною вагою 450 - 550. До складу її входять з'єднання, що містять азот, сірку і кисень. Окрім багатоядерних індивідуальних з'єднань, в цій фракції знаходяться продукти конденсації і полімеризації, що утворилися на основі ароматичних з'єднань попередньої фракції.

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

1.2.4 Структура пека

Уявлення про структуру пека різні. Деякі автори характеризують пек як колоїдну систему, в якій β -фракція (нерозчинна в бензині) являється найважливішою складовою і функції її зводяться до того, щоб гомогенізувати усю систему; гомогенізуючий вплив β -фракції переважає над розчинювальною здатністю γ -фракції (розчинною в бензолі і в бензині). Гіпотези про колоїдну структуру пека дотримуються багато

дослідників, які дійшли цього висновку в результаті дослідження в'язкості і інших властивостей пеків.

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

За даними Бернса і Вууда, нижче за критичну точку, якій відповідає в'язкість біля 10^{13} пуаз, пек знаходиться в скловидному стані і проявляє механічні і фізичні властивості аморфної твердої речовини. При цьому щільність, питома теплоємність, термічна провідність і діелектрична постійна втрачають свою залежність від температури.

При вивченні пеків під мікроскопом спостерігаються дисперсні частинки величиною 1 - 3 мкм, що істотно не відрізняються по конфігурації.

Розмиті нехарактерні рентгенограми пеків з різною температурою розм'якшення пояснюються, мабуть, тим, що ароматичні з'єднання (представляючі α - і β -фракції) об'єднані у вуглецеві сітки і пакети з бічними групами і атомами у вигляді високодисперсних колоїдних часток, що знаходяться на великих відстанях один від одного. Цим обумовлюється також і рухливість системи. Деякі дослідники називають таку систему турбостатичною, тобто системою, в якій атоми вуглецю згруповані в подібних медовим стільникам плоскі шари, паралельні один одному, але в той же час безладно орієнтовані. На відміну від α - і β -фракцій γ -фракцію складають переважно кристалічні речовини, подібні по структурі фенантрону, а також кристалічним речовинам, що знаходяться в пековій смолі.

1.3 Контрольні питання до розділу 1

1. Хімічний склад коксу.
2. Вологість коксу, її вплив на властивості коксу.
3. Зольність коксу, методики визначення зольності.
4. Щільність і пористість коксу, методи їх визначення.
5. Класи коксу за розміром.
6. Що таке структурна міцність коксу.
7. Горючість і реакційна здатність коксу.
8. Сорбційна здатність коксу.
9. Гранулометричний склад коксу.
10. Поняття пека, структура пека.
11. Щільність пека, її залежність від структури пека.
12. Температура розм'якшення пека.
13. В'язкість пека.
14. Груповий склад пека.
15. Поняття спеченості пеків.
16. Хімічний склад пека.
17. Структура пека.

2 ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА ГРАФІТОВАНОЇ ПРОДУКЦІЇ

2.1 Технологічна схема виробництва електродної продукції

Принципова технологічна схема електродного виробництва складається з таких основних операцій :

- прийом і підготовка сировинних матеріалів;
- приготування електродної маси;
- пресування заготівель;
- випалення;
- ущільнення;
- графітація;
- механічна обробка заготівель.

За цією схемою виробляють графітовану продукцію. При виробництві вугільних виробів виключенням є процес графітації, а товарні маси після змішування і брикетування відправляють споживачеві.

Незважаючи на різноманітність виробів електродного виробництва вони виготовляються за загальним способом. Процес полягає в спекаючому випаленні виробів, відформованих з суміші сипкого вугільного матеріалу з добавкою єднальних речовин.

На рис. 2.1 приведена принципова схема виробництва електродних виробів усіх видів. Проте залежно від початкової сировини, а також від наявності того або іншого технологічного устаткування схема виробництва може змінюватися.

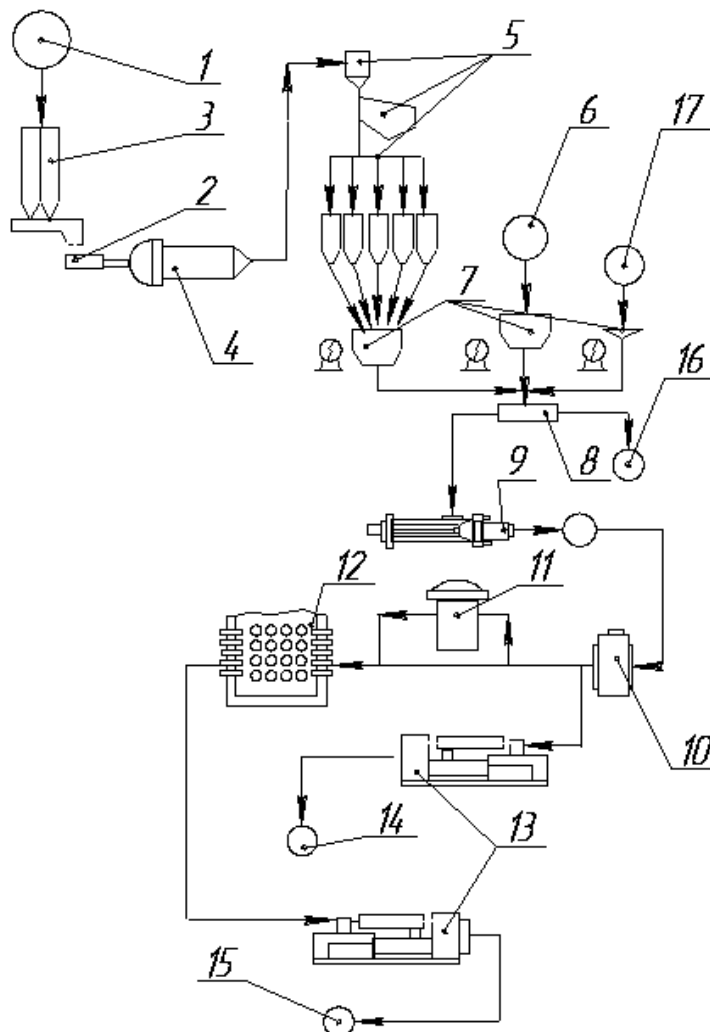
Виробництво електродної продукції характеризується великою кількістю операцій і значною тривалістю процесу, що досягає, наприклад, при виробництві графітованих виробів більш 2-х місяців.

Дуже важливо чітко організувати роздільний прийом і закрите зберігання сировинних матеріалів різних за властивостями. Це дозволить забезпечити точне дозування сировини на наступних стадіях виробництва, що є основою для отримання виробів стабільної якості.

Тверді вуглецеві матеріали, що поступили на завод, зберігаються в спеціальних, обов'язково закритих, складах, де оберігаються від

зволоження і засмічення.

Зазвичай ці матеріали прибувають на завод в шматках розміром 25 - 70мм. На заводі матеріали заздалегідь дробляться на зубчастих вальцьових або щічних дробарках. Міра попереднього дроблення визначається технологічними операціями і наявністю устаткування. Для великих шматків існує операція ручного піддроблення на колосникових решітках перед попереднім дробленням.



1 - склад сировини; 2 - попереднє дроблення; 3 - прожарення; 4 - подрібнення; 5 - розсівання по фракціях в сортові бункери; 6 - склад єднальних матеріалів; 7 - дозування; 8 - змішування; 9 - пресування заготівель; 10 - випалення; 11 - просочення; 12 - графітація; 13 - механічна обробка; 14 - склад готової продукції; 15 - склад графітованих електродів; 16 - товарні маси; 17 - склад добавок

Рисунок 2.1 - Технологічна схема електродного виробництва

Зберігання кам'яновугільного пека визначається способом застосування його у виробництві. Зазвичай пек застосовується в рідкому стані, тому його зберігають в спеціальних бункерах, що обігриваються, їх називають пекоплавителями. Якщо пек використовується в твердому виді, його зберігають в критих приміщеннях. При роботі на твердому пекі в складських приміщеннях встановлюють дробарки для подрібнення пека.

Розчинники (антраценове масло) зберігаються в цистернах і поступають безпосередньо в відділення змішування.

Усі види єднальних матеріалів, пройшовши стадію попередньої підготовки, поступають безпосередньо на переділ змішування, звідки після зважування подаються в змішувальні машини.

Вуглецеві матеріали після попереднього дроблення поступають на прожарення.

Після прожарення виробляють подрібнення і класифікацію матеріалів.

Середнє подрібнення може вироблятися на кульових млинах з ситами або вальцових дробарках з наступною класифікацією на грохотах. Для отримання тонких фракцій застосовуються трубчасті млини.

Розділені по класах крупини вуглецеві матеріали зберігаються в дозувальних бункерах. Для кожного виду матеріалу і для кожного розміру зерна має бути свій бункер. Бункерне відділення обладналося спеціальними дозувальними вагами.

Бій електродів, що утворюється при пресуванні, випаленні, графітуванні і механічній обробці, повертається у виробництво, пройшовши операцію дроблення. Технологія переробки уточнюється залежно від виду бою і умов його застосування.

Після зважування усі матеріали поступають в змішувальні машини, де з окремих компонентів вуглецевих матеріалів і єднальних готується однорідна суміш, звана електродною масою. Електродна маса або поступає для наступної переробки на електродні вироби, або видається як готова товарна продукція.

Для зручності транспортування і застосування електродну масу формують (брикетують). Відформована маса, пройшовши випробування, поступає на склад зберігання готової продукції.

Маса, що призначається для виробництва електродів, після змішування передається в пресовий цех і, після того, як в ній буде досягнута рівномірна температура, піддається трамбуванню. Ця операція здійснюється або безпосередньо в контейнері пресу, або на окремих машинах, з яких затрамбований блок завантажується в контейнер пресу.

Після охолодження спресовані електроди зберігаються на проміжному складі. З цього складу вони поступають на випалення. Виробничий цикл для одних виробів закінчується цим переділом, і після випробування вони поступають на склад готової продукції. До таких виробів відносяться аноди для електролізу алюмінію, деякі види футерувальних блоків.

Інші обпалені вироби перед вступом на склад готової продукції повинні піддаватися механічній обробці для надання їм товарної форми.

Деякі обпалені вироби призначаються для графітування. Графітовані вироби або поступають безпосередньо на склад готової продукції, або ж передаються на завершальну операцію - механічну обробку. Тут вироби поступають на різні верстати залежно від необхідної форми обробки. Переділ механічної обробки оснащується необхідним набором верстатів різних типів, щоб забезпечити різноманітні вимоги до готових виробів.

Як показує багаторічний досвід роботи заводів, усі технологічні операції мають велике значення для забезпечення високого виходу якісної продукції.

Дотримання режимів змішування, охолодження і пресування електродної маси, а також застосування мундштуків заданої геометрії при формуванні дає можливість отримувати заготовлі з високим виходом придатного. При випаленні, найтривалішому процесі, заготовлі зазнають значні термохімічні зміни, в результаті яких формуються основні властивості майбутніх виробів. Для забезпечення збереження форми і цілісності заготовель, отримання міцного однорідного по структурі обпаленого матеріалу, необхідно строго витримувати усі технологічні параметри випалення.

При наступній термообробці заготовель в печах графітації вони придбають високу електро- і теплопровідність. В даному випадку вимагається дотримання не лише електричних режимів графітації, але і

схем завантажень заготівель і упаковки печі пересипним і теплоізоляційним матеріалами.

Точна обробка ніпеля і ніпельного гнізда досягається в процесі механічної обробки, значною мірою впливає на питому витрату електродів у споживача.

У отриманні якісних виробів електродного виробництва важливу роль грає контроль дотримання технологічного режиму і властивостей сировини, напівпродуктів і готової продукції на кожному переділі.

2.2 Підготовка сировини для виробництва електродної продукції

Підготовка вуглецевих матеріалів значною мірою визначає стабільність технологічного процесу виробництва електродної продукції і виходу придатного на переділах пресування, випалення, графітації і механічної обробки. При підготовці сировини здійснюється ряд технологічних операцій: витримка пека при температурі, сушка прожареного вуглецевого наповнювача або прожарення вуглецевого наповнювача, дроблення, розмол і розсівання на сортові фракції вуглецевого наповнювача.

На електродний завод пек поставляють в рідкому виді в залізничних термоцистернах, що обігріваються, і у разі потреби розігрівають до температури не менше 120 - 130°C (марки А і Б) і 160-180°C (марка В). Після цього пек зливають в пекоприймники або пекоплавители, місткість яких від 50 до 500т. Загальна місткість пекосклада має бути не менш 15-добового запасу.

Перед подачею у виробництво пек вистоюється в пекоплавителях при наступному режимі: температура не нижче 125°C, тривалість вистоювання пека не менше 3 годин після досягнення заданої температури. Потім пек подають в напірні баки змішувально-пресового переділу або у відділення просочення при вмісті вологи не більше 0,3% і у вспучуваності не більше 15%. Стабільність властивостей пека, що подається на дозування, багато в чому визначається стабільністю температурного режиму напірних баків.

Основне призначення витримки пека при температурі, використовуваний на "зеленому" переділі, - це стабілізація його властивостей в цьому температурному інтервалі.

У виробництво пек поступає через сітчастий фільтр (осередки розміром 1мм). У бачках стабілізації (напірні бачки), що обігріваються, оснащених мішалками, усереднюється температура циркулюючого в них пека. При досягненні заданих температур пек з бачка стабілізації через дозатор подається в змішувачі.

Усі вуглецеві матеріали, що поступають на електродний завод, підлягають термообробці: сушці або прожаренню. Сушать термоантрацити і прожарений кокс. Прожарюють антрацити і кокс, отриманий при температурах коксування ні нижче 1000°C.

В результаті термічної обробки сировини формується комплекс властивостей, що визначають значною мірою кінцеві характеристики вуглеграфітових виробів.

Сушка. Термоантрацит, що поступає на завод, або прожарений кокс після відбору проб і перевірки їх на відповідність сертифікатам вивантажують з вагонів в закриті склади сировини. При цьому необхідно стежити, щоб різні види сировини не змішувалися між собою.

Вологість прожареного матеріалу перед наступними технологічними стадіями його переробки не повинна перевищувати 0,3%, а за час зберігання і транспортування він може набрати до 10% і більше вологи. Сушка є процесом видалення вологи з твердих матеріалів випаром її і відведенням пари, що утворюється.

Теплову сушку здійснюють двома основними способами: конвективним, тобто безпосереднім зіткненням сушарного агента (нагрітого повітря, паливневих газів) з висушуваним матеріалом; контактним, тобто нагріванням висушуваного матеріалу яким-небудь теплоносієм через теплопровідну стінку. Для сушки вуглецевої сировини застосовують барабанні сушарки.

Прожарення. Для стабілізації властивостей вуглецевої сировини, що визначають його поведінку при подрібненні, взаємодії з єднальними при змішуванні і гомогенізації, пресуванні, випаленні і графітації, його необхідно прожарювати.

Прожарення - це термічна обробка сировини, при високих температурах без доступу повітря або у відновній атмосфері. В процесі прожарення з сировини повністю віддаляються волога і значна частина летючих речовин, що складаються в основному з горючих газів, збільшується коксуюча і пікнометрична (істинна) щільність, підвищується електропровідність і механічна міцність матеріалів.

При прожаренні відбувається зміна розмірів і маси шматків вуглецевої сировини. Спад маси пов'язаний з видаленням з матеріалу вологи і летючих речовин. Зміна розмірів, пов'язана з ущільненням структури, є складним фізико-хімічним процесом, на ранніх стадіях якого переважають хімічні зміни, а потім структурні перетворення.

При нагріванні в інтервалі температур 100-400°C сировина як би повертається до температури коксування, кокс розм'якшується і спучується. Від 400°C починається постійне виділення летючих, а приблизно 500°C - об'ємна усадка коксу. Найбільш інтенсивні усадкові явища в крекінговому і піролізному коксі відбуваються при температурах максимального виділення летючих (550-700°C). В інтервалі температур 700-1000°C летючі речовини, що виділяються, майже повністю зазнають пірогенетичне розкладання до елементного вуглецю і водню. У цьому інтервалі швидкість газовиділення зменшується, але зростає глибина піролізу.

Об'ємна усадка антрацитів, що містять від 2 до 4,5% летючих речовин, коливається в межах 7,5-13,5%. При прожаренні антрацитів в інтервалі до 900°C зміна структурних параметрів фактично майже не спостерігається. З подальшим підвищенням температури до 1300°C відзначаються значні структурні перебудови. Виділення летючих речовин починається при 200-250°C. Швидкість газовиділень для усіх вуглецевих матеріалів з підвищенням температури росте неоднаково. Газовиділення наростає до певного інтервалу температур, наприклад для нафтового коксу до 650-700°C, антрацитів до 700-800°C. При подальшому підвищенні температури газовиділення різко знижується і при 1100-1300°C в основному завершується.

Зміна змісту летючих у вуглецевих матеріалах при прожаренні залежить від швидкості нагріву і хімічній перебудові речовини, що протікає при цьому.

У електродному виробництві електричні прожарювальні печі (електрокальцінатори) використовують для прожарення антрацитів.

Нагрів матеріалу в електрокальцінаторі здійснюється внаслідок перетворення електричної енергії на теплову. Електрокальцінатор є однофазною піччю опору. Гріючим електроопором є сам прожарюваний матеріал.

Технологічні умови обслуговування електрокальцінаторів зводиться до завантаження і розвантаження матеріалу і підтримки теплового режиму регулюванням кількості електроенергії, введеної в піч. Завантаження і вивантаження здійснюють періодично малими порціями по 10-20кг або постійно. Тепловий режим регулюють за свідченнями амперметра або лічильника електроенергії при періодичному завантаженні. Вивантаження виконують при максимальних свідченнях амперметра, що вказує на зниження електроопору матеріалу. Витрата електроенергії на 1т прожарених матеріалів складає 400-1200кВт/год.

2.3 Підготовка сортових фракцій наповнювачів

Сировинні матеріали, що поступають на завод, повинні відповідати вимогам діючих стандартів і технічних умов. Сировину завантажують в критий склад на спеціально обладнані майданчики окремо по видах. Умови зберігання сировини повинні унеможливити його забруднення і змішування різних його видів.

Повернення в виробництво ("зелені", обпечені, графітовані) зберігають по видах, змішування їх заборонене.

Операції дроблення, подрібнення і грохочення наповнювачів є поширеними і дуже енергоємними в процесі підготовки фракцій будь-яких матеріалів. Дроблення і подрібнення в будь-якому виробництві не є ланками технологічних процесів, а є лише підготовчими операціями.

У електродному виробництві технологічні процеси дроблення і подрібнення виконують основну мету - скорочення лінійних розмірів наповнювачів і забезпечення в достатній кількості сортових фракцій наповнювача, необхідних для складання виробничих рецептур.

Різноманітність фізико-механічних властивостей і розмірів шматків наповнювачів і різних вимог, що пред'являються до продуктів дроблення, зумовили різноманіття типів дробарок. У виробництві електродної продукції увесь процес отримання різних класів можна розділити на велике (попереднє) дроблення, середнє дроблення і тонке подрібнення.

Для великого дроблення (700-100мм) використовують щічні і зубчасті дробарки. Для середнього дроблення (15-0,5мм) застосовують конусні, молоткасті і валкові дробарки.

Тонше дроблення частіше називають подрібненням. Для подрібнення використовуються кульові і вібраційні млини. Розмір подрібнення складає від 0,5мм і менш.

Класифікація наповнювачів за фракціями. Класифікація - це розподіл подрібненого матеріалу по фракціях, до складу яких входять зерна, ближчі по розмірах, чим в початковій суміші. На електродному заводі для класифікації використовують грохоти різних типів: вібраційні, плоскі що коливаються, барабанні і колосникові.

Матеріал який поступає на грохочення, називається початковим, що залишається - надрешітним (верхнім) продуктом, провалюється через отвори сита - підрешітним (нижнім) продуктом.

На ефективність грохочення істотно впливають вологість матеріалу, форма отворів сит, нахил сит, швидкість руху зерен по ситі, амплітуда і частота коливань короба віброгрохотів. Нахил сита і швидкість руху зерен по ньому підбирають залежно від матеріалу.

2.4 Приготування електродної маси

Дозування сировинних матеріалів виконують двома способами: по масі або об'єму. Дозування за об'ємом застосовують у виробництві вуглецевих мас на змішувачах безперервної дії. Об'ємне дозування пека

здійснюється рідинними дозаторами ДЖА- 20/2,5; дозування крупки - гвинтовими живильниками ПВ-200Э1, подача аспіраційного пилю і тонкого помелу - шлюзовими живильниками ШП-400Э. Подана шихта збирається і транспортується до безперервного змішувача шлаковим гвинтовим конвеєром. Спосіб об'ємного дозування найбільш простий в реалізації. Проте він не забезпечує високу точністю дозування, оскільки маса дозованого матеріалу залежить від об'ємної щільності.

Останнім часом у зв'язку із збільшеними вимогами до якості електродної продукції великого поширення набув перший, точніший спосіб - вагове дозування компонентів шихти і звязуючого. Точність дозування фракції коксу і звязуючого відповідно до прийнятого рецепту і у поєднанні з точністю гранулометричного складу наповнювача грає важливу роль в забезпеченні стабільності властивостей продукції.

Для дозування пеку застосовують ваги циферблатів РП-3Ц або індивідуальні дозувальні пекові бачки, підвішені на тензOMETричний вимірювальний пристрій. Останнім часом впроваджується автоматична система дозування пека, розроблена Запорізькою філією ВНИКИЦМа. Система дозволяє контролювати кількість звязуючого, що задається.

Дозування сухих компонентів шихти виробляється за допомогою електровагового візка ЭВТ- 1,5 або Т105 Т- 2-2. Ваги циферблатів забезпечують зважування з точністю $\pm 2\%$. Візок переміщається по рейках під рядом бункерів з матеріалом. Виробляється наростаючий набір окремих фракцій матеріалу через дисковий затвор в гирло сортових бункерів.

Мета змішування - отримання маси у вигляді однорідної суміші, здатної добре сприймати пластичну деформацію.

Процес приготування електродної маси полягає в перемішуванні і нагріванні сипких компонентів наповнювача, введення звязуючого і змішування його з шихтою.

Приготована суміш компонентів наповнювача зі звязуючим характеризується механічною і структурною однорідністю. Механічна однорідність досягається перемішуванням сипучих компонентів за порівняно короткий час (5-10хв). Після введення звязуючого механічна однорідність досягається в результаті багатократного ділення маси і

рівномірного розподілу пека за об'ємом змішувача. У міру підвищення температури суміші і зростання рухливості звязуючого внаслідок інтенсивних зрушень деформацій настає структурна однорідність, але маса ще не придатна до деформації; вимагається додатковий час на рівномірний розподіл в ній пластичних властивостей. На цьому, завершальному етапі змішування зерна наповнювача обволікаються плівкою пека; пек заповнює мікропори коксу, витісняючи з них повітря.

Електродну масу готують в змішувачах періодичної дії.

Найбільшого поширення набули двороторні змішувачі періодичної дії із зетоподібними лопатями місткістю 2000л з паровим обігрівом і нижнім вивантаженням. Машина змішувача складається з двох роторів, що обертаються в протилежних напрямках, розташованих в ножовподібному броньованому днищі з двох напівциліндрів. Напівциліндри розділені по середній лінії знімальним литим гребенем. У змішувачі відбувається змішування і одночасний розподіл маси, що забезпечується напрямом обертання ротора на розділяючий гребінь. При зворотному обертанні ділення маси не відбувається, вона спучується під кришкою змішувача і не промішується. У кришці передбачені люки для завантаження сухих компонентів шихти, пека, видалення летючих речовин і пилу; а також оглядовий люк, що має гідравлічний привід. Маса вивантажується через люк в днищі корита.

Технологією змішування електродних мас передбачений наступний порядок роботи. Перед пуском устаткування встановлюють тиск пера 0,25-0,35МПа, що забезпечує прогрівання корпусу змішувальної машини до 130-140°C. Правильність їх налаштування перевіряють, контролюючи температуру паропроводів на вході і виході з машини. Якщо різниця температур складає 3-5°C, то це свідчить про нормальний режим обігріву. При більшій різниці температур вимагається регулювання лінії скидання конденсату. Температуру паропроводів вимірюють термощупом з точковим датчиком на основі терморезистора КМТ- 14.

У розігріту змішувальну машину вводять суху шихту і нагрівають її протягом 15-20хв, після чого додають розплавлений до 135-140°C кам'яновугільний середньотемпературний пек. Час зливу пека повинен

забезпечувати рівномірне зростання завантаження електродвигунів. Час зливу пека не повинен перевищувати 10хв, оскільки буде потрібно збільшення загального часу змішування маси.

Після змішування внаслідок підвищеної температури маса формується з недостатньою мірою ущільнення. Тому вимагається її охолодження до температури формування.

Якщо в контейнер пресу завантажуються маса з декількох змішувальних машин, то додатково виникає необхідність в усереднюванні маси за властивостями.

Для одночасного охолодження і усереднювання використовують міксери-усереднювачі різної місткості, по конструкції що мало відрізняється від змішувальних машин. У ряді випадків як охолоджувач застосовують змішувачі типу Анод- 4.

Для пресів великої потужності (35 і 63МН) застосовуються міксери-усереднювачі типів М4- 4000 і М4- 8000 по завантаженню, кратному завантаженню двома і чотирма змішувальними машинами відповідно.

Міксери-усереднювачі в основному застосовують для виробництва графітової продукції. Для вугільної продукції використовують барабанні охолоджувачі, у вигляді труби, що обертається. На внутрішній поверхні труби по гвинтовій лінії встановлені ребра. Обертання барабана реверсивне з трьома швидкостями. Маса охолоджується повітрям, що пропускається усередині барабана, в якому вона повергається грудкуваною і охолодженню.

2.5 Пресування електродних заготівель

2.5.1 Литне пресування

На переділі пресування електродних заготівель закладаються в основному усі спадкові властивості, що визначають якість готових виробів. В цілому на властивості електродних пресованих заготівель впливають чинники технологічного і конструктивного характеру, супроводжуючі процес підготовки і пресування вуглецевих мас. До

технологічних чинників відносяться енергосилові умови змішування і пресування мас, температурно-швидкісний режим змішування, підготовки і пресування мас, пластичні властивості мас.

Найбільшого поширення набув спосіб гідравлічного пресування, здійснюваного витискуванням маси через мундштук у виробництві вугільних і графітованих електродів, футерувальних блоків і багатьох видів конструкційних виробів для різних галузей промисловості. Спосіб дозволяє отримати заготівлі з поперечним розміром від 30 до 1200мм і забезпечує найбільшу продуктивність процесу при досить рівномірних фізико-механічних властивостях готових виробів. Відомий традиційний спосіб виробництва заготівель в промислових умовах потребує глибшого його аналізу.

Уперше розрахунково-експериментальним шляхом інженером Ж. Гролле отримана залежність питомого тиску пресування в мундштуку у виді:

$$P' = \frac{P \cdot S \cdot k}{S'}, \quad (2.1)$$

де P' и P - тиск на масу в мундштуку і контейнері пресу, МПа;
 S и S' - переріз контейнера і мундштука відповідно, мм;
 k - досвідно-розрахунковий коефіцієнт.

Формулою (2.1) не враховується вплив контактного і внутрішнього тертя, робочої геометрії мундштука. Згідно з формулою, слід чекати деформації питомих тисків більших, ніж в контейнері пресу, що суперечить сучасним уявленням про процес деформації

Найбільший інтерес до теперішнього часу викликає робота Г.Л. Мазура по дослідженню процесу пресуванні "зелених" заготівель залежно від зміни чинників технологічного і конструктивного характеру. У цій роботі досліджений вплив форми геометрії мундштука на зусилля пресування і щільність заготівель, а також температурно-швидкісних умов деформації на витікання матеріалу і якість поверхні заготівель (рис. 2.2).

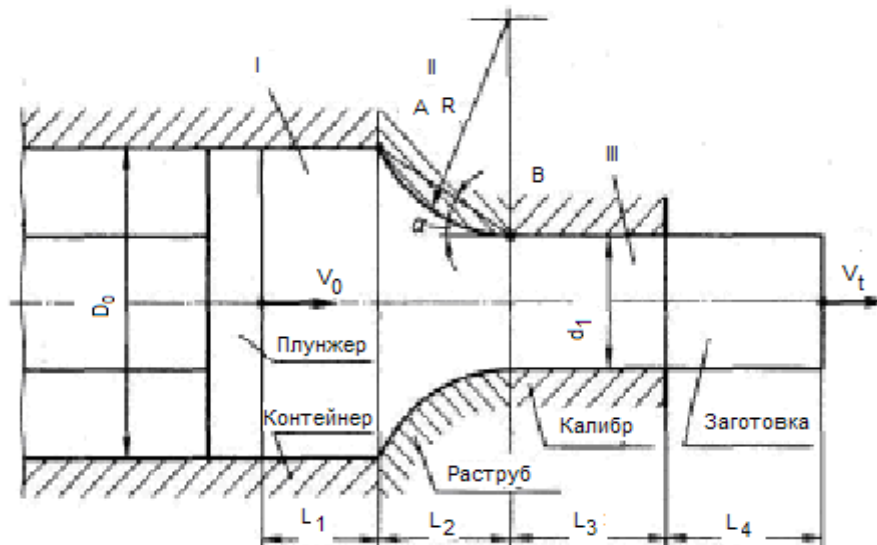


Рисунок 2.2 - Схема деформації

Виявлено, що вирівнювання температури в об'ємі заготівлі має вирішальне значення для процесу пресування. Г. Л. Мазуром показано, що пресування на мундштуках з двоякоопуклою геометрією призводить до мінімальної щільності пресованих заготівель. Найбільш оптимальною є форма геометрії формуючої зони з кутом нахилу, який утворює профіль до осі пресування близько 30° . На жаль, роботи були обмежені рамками "зеленого" переділу кінцевих фізико-механічних властивостей готових виробів.

Важливе значення має режим попередньої підпресовки мас в контейнері пресу, що впливає на якість отримуваних заготівель. Так в роботі Чалих Е.Ф. тиск підпресовування рекомендується не менше 75% зусилля пресу. Необхідність максимального зусилля підпресовування не підтверджується досвідченими даними. Слід чекати, що вибір тиску підпресовки при різній мірі анізотропії зерен наповнювача, його розміру може зробити вирішальний вплив на якість готових виробів.

Дані по дослідженню однорідності графітованих електродів із застосуванням ізотопу сірки свідчать про підвищене до 26 - 36% змісту едального в тонкому поверхневому шарі заготівель (до 2мм). Нерівномірний розподіл едального призводить до різнощільності по перерізу заготівель. Вказана обставина пояснюється поверхневим оплавленням матеріалу із-за вищої температури мундштука.

Якість виробів істотно змінюється залежно від надлишку або надлишку звязуючого. Недолік звязуючого призводить до низької міцності і високої пористості, а надлишок - до викривлення, спучення заготівель, погіршення механічної міцності.

Після припинення силової дії пружна деформація в заготівлі переходить в пластичну, що супроводжується об'ємними змінами - пружною післядією.

Міра пружної післядії і зміна поперечних розмірів заготівлі залежить від складу маси і її пластичності. Пружна післядія маси з коксу однакового гранулометричного складу змінюється із зміною температури розм'якшення звязуючого.

Пружне розширення коксо-пекової маси менше пружного розширення шихти без пеку того ж складу. Причина пружної післядії, мабуть, полягає в детекстуризації анізотропних зерен наповнювача після деформації в процесі релаксації матеріалу.

Контроль величини пружної післядії матеріалу і його оцінка дозволяють оперативно управляти ходом технологічного процесу підготовки і пресування.

Під пластичністю матеріалу розуміють здатність його сприймати залишкову пластичну деформацію без порушення сплошності. Пластичність залежить головним чином від фізико-механічних властивостей матеріалу, його складу, температури, швидкості, міри деформації.

Пресування здійснюють з метою заготівель із заданими геометричними розмірами, За цим способом заздалегідь ущільнена маса завантажується в контейнери пресу і видавлюється через мундштук, проходячи через три зони деформації (рис. 2.2). У зоні ущільнення I маса набуває форми круглої заготівлі діаметром D_0 , і завдовжки L_0 .

У зоні II, що формує, відбувається зміна форми заготівлі до поперечного розміру d_1 . Остаточне формування розмірів заготівлі здійснюється в калібруючій зоні III довжиною L_3 . Формуюча зона мундштука завдовжки l_1 може мати різну форму робочої геометрії радіусом R і кутом нахилу α хорди АВ до осі пресування.

Особливість пресування вуглецевої маси полягає в тому, що об'ємна щільність маси після змішування і при пресуванні дуже різна. Зміна форми матеріалу здійснюється переміщенням часток в нове стійке положення рівноваги із збереженням загальної маси матеріалу до R після деформації. Вирішивши умову постійності маси, отримаємо:

$$\left(\frac{D_0}{d_1}\right)^2 \cdot \frac{d_{k0}}{d_{kl}} = \frac{L_3}{L_0}, \quad (2.2)$$

де d_{k0} и d_{kl} - об'ємна щільність матеріалу на вході і виході з мундштука відповідно, г/см³.

Співвідношення в рівності (2.2) характеризують зміну геометричних розмірів тіла при деформації і мають відповідний сенс і найменування.

Відношення dk_0/dk_1 є коефіцієнтом ущільнення і характеризує зміну щільності матеріалу в процесі деформації. При існуючих режимах підпресовування зміна коефіцієнта ущільнення не перевищує 2 - 3 % і його величиною можна нехтувати.

Відношення L_1/L_0 або коефіцієнт витягу характеризує загальне подовження (витяг) заготовлі після деформації.

У загальному випадку коефіцієнти, що характеризують деформацію, можуть бути лінійними, поверхневими і об'ємними, а за своїм значенням абсолютними і відносними. Стосовно пресування вуглецевих мас найзручніше користуватися коефіцієнтом деформації витягом.

Якщо поверхня мундштука, що формує, ділиться на декілька зон з різною робочою геометрією, то сумарний витяг при пресуванні дорівнює добуток витягів в кожній зоні деформації.

З умови постійності об'ємної швидкості матеріалу на вході і виході з мундштука виходить, що швидкість витискування заготовель більше швидкості V_0 , плунжера на величину витягу.

При гідравлічному пресуванні швидкість течії часток в центрі перерізу більша, ніж на периферії. Це викликає неоднорідність деформації і напруги. Основними причинами неоднорідності деформації є: умови і величина тертя, початкова форма заготовлі і форма робочої

поверхні пресінструменту, неоднорідність фізико-механічних властивостей пресованого матеріалу.

В умовах нерівномірності деформації по-різному змінюється форма окремих мікрооб'ємів тіла. В результаті цього в матеріалі виникає взаємно-урівноважуюча внутрішня напруга. І хоча схема напруженого стану носить характер усебічного стискування, в матеріалі на деяких ділянках виникає розтягуюча напруга. Це є причиною порушення сплошності пресованого матеріалу - виникнення поперечних тріщин.

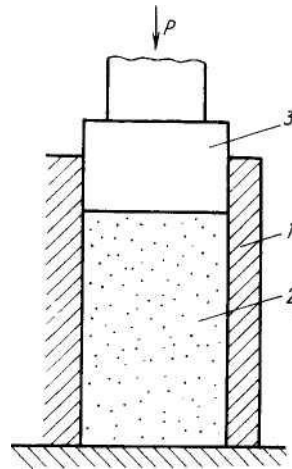
Питомі тиски пресування можна визначити відомими методами, вживаними в інженерній практиці. Один з них полягає в розгляді диференціального рівняння рівноваги елементарних сил, що витрачаються на виділений елемент центру деформації спільно і рівнянням пластичності матеріалу. За іншим способом питомі тиски знаходять з рішення рівняння енергетичного балансу потужностей деформації з урахуванням втрат на контактне тертя.

З аналізу формул питомого тиску виходить, що енерговитрати на потужність змінення форми складають 20 - 30%, інша енергія йде на подолання контактних сил опору при найбільших втратах в зоні формування. Звідси витікає, що, змінюючи умови контактного тертя в зоні формування, можна регулювати тиск пресування. Витрати на подолання сил контактного опору в контейнері пресу не перевищують 15 - 20%.

2.5.2 Пресування порошкоподібних мас в прессформу

Схема і механізм пресування. Пресування порошкоподібних матеріалів засноване на їх властивостях ущільнюватися і зміцнюватися під дією зовнішнього тиску. При пресуванні зменшується відстань між частками матеріалу, зростає число взаємних контактів між ними і збільшуються поверхні контактів. В результаті цього виникають сили зчеплення між частками, що дозволяють отримувати деталі необхідної форми, щільності і певної механічної міцності. Утворення міцного блоку пояснюється дією капілярних сил зчеплення, сил зчеплення

адсорбованих плівок і частково сил молекулярного тяжіння. На рис. 2.3 схемно представлено пресування в прес-форму.



1 - прес-форма, 2 - порошкоподібна маса, 3 - пуансон рухливий

Рисунок 2.3 - Схема пресування в прес-форму

Маса 2 ущільнюється в результаті зусиль P , прикладених до пуансона 3. Процеси, що відбуваються при пресуванні, можна розділити на декілька стадій, структурних елементів порошку (прес-пороша), що відрізняються поведінкою. У початковій стадії ущільнення порошку, засипаного в прес-форму, рихло укладені частки переміщуються з руйнуванням "арок", "містків" і із заповненням відносно великих пор. Частки переміщуються головним чином у напрямі руху пуансона. На наступній стадії, тобто після того, як при деякому тиску структурні елементи укладені в стійкіше положення, можливість їх подальшого зміщення, що супроводжується збільшенням поверхні контактів і щільності системи, визначається вже явищами деформації. Окрім вказаних безповоротних деформацій, необхідних для ущільнення системи, виникають і пружні, тобто оборотні деформації. Пружні деформації в стискуваному об'ємі маси наростають в особливих умовах: частки, що знаходяться під усебічним тиском, витримують підвищену напругу без руйнування; при цьому міра безповоротного ущільнення системи лімітується умовами її упаковки.

В результаті з тиском росте не лише абсолютна величина пружних деформацій часток, але і доля цих деформацій в загальному стискуванні системи.

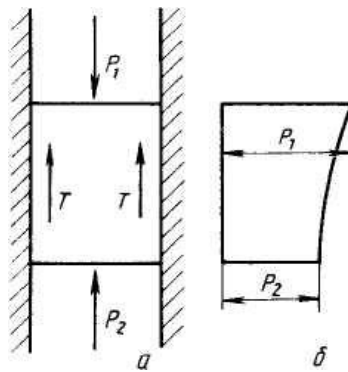
При стискуванні прес-пороша з газовою фазою (повітрям) може відбуватися наступне: витіснення частини повітря з пресувань, стискування не витисненого повітря в порах, частковий перерозподіл повітря в об'ємі пресування (оскільки вона ущільнюється не цілком рівномірно). На початку стискування порошку повітря витісняється переважно назовні і віддаляється через проміжки між пуансоном і прес-формою. Тому великих тисків в порах не виникає. Потім у міру звуження і закриття воздухопровідних каналів в ущільнюваній системі процес витіснення повітря сповільнюється і може (особливо в тонкозернистих масах) практично припинитися. При цьому тиск повітря, що залишилося ("запресованого", або "затисненого"), сильно зростатиме у міру зменшення об'єму пор.

Після закінчення стискування, тобто у момент зняття пресуючого тиску і при виштовхуванні з форми пресування, відбувається її "пружне" (чи "зворотне") розширення, яке спрямоване переважно уздовж пресування. Основні причини розширення: пружна напруга, накопичена деформованими частками прес-пороша, і розтягуюча напруга, створена тиском запресованого повітря. Відносна роль кожної з цих причин в процесі пружного розширення змінюється залежно від характеристики мас і умов пресування. Пружне розширення є найбільшим в тонкозернистих масах; воно веде до зменшення щільності в порівнянні з тією, яка досягнута у кінці стискування.

При пресуванні порошкоподібних матеріалів ними поглинається механічна енергія, Частина цієї енергії повертається при знятті зовнішнього тиску у вигляді пружного розширення спресованої деталі. Деяка ж кількість поглиненої механічної енергії переходить в безповоротну форму і витрачається на зміну внутрішньої фізичної структури.

Розподіл тиску і щільності. Якщо взяти спресований блок, розрізати його і відібрати проби від різних ділянок, а потім визначити щільність кожної проби, то виявимо наступну картину. Як по висоті блоку, так і по перерізу щільність неоднакова: зменшується від верхнього пуансона до нижнього (нерухомого) і від периферії до центру. Із збільшенням висоти різнощільність зростає, а із збільшенням перерізу

розкид значень щільності зменшується. Причиною цього є зменшення тиску внаслідок витрати зусиль на подолання зовнішнього тертя маси об стінки прес-форми. Цей чинник діє завжди в тій або іншій мірі і є основним при виникненні нерівнощільності у виробках. Розглянемо цю причину. Якщо виріб пресується одним рухливим пуансоном при другому нерухомому, то маса при пресуванні зрушується тільки в одному напрямі, а сили тертя діють в зворотному. Умови рівноваги пресування полягають в тому, що загальне пресове зусилля P_1 докладене з боку рухливого пуансона, урівноважується частково реакцією нерухомого пуансона P_2 і виникаючими зусиллями тертя T (рис. 2.4), тобто $P_1 = P_2 + T$.

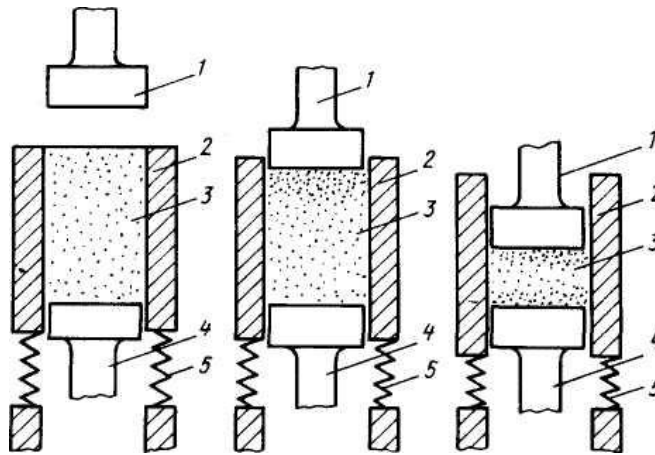


а - схема дії зовнішнього зусилля, прикладеного до пресування, б - епюра падіння пресового зусилля

Рисунок 2.4. - Падіння пресового зусилля під впливом сил тертя об стінки прес-форми

Внаслідок дії сил тертя з усієї бічної поверхні пресування величина загального зусилля поступово зменшується від P_1 до P_2 . Відповідно зменшується від шару до шару і середній питомий тиск. Нерівномірність розподілу тиску і щільності спостерігається не лише по висоті пресування, але і по її горизонтальному перерізу. Оскільки втрати тиску викликаються тертям об стінки, то вплив цього чинника в центральних частинах перерізу пресування помітно затухає. Перепади щільності виявляються найбільшими в периферійних ділянках виробу і найменшими - в центральних. Відповідно до цього найбільш ущільненою частиною пресування виявляється периферійна частина шару, прилегла до рухливого пуансона, а найслабіше спресованою - частина шару біля нерухомого пуансона.

Чинники, сприяючі вирівнюванню щільності по висоті пресування, тобто пластифікація матеріалу, двостороннє пресування та ін., чинять сприятливий вплив на рівномірність ущільнення по її горизонтальному перерізу. Нині двостороннє пресування визнають необхідним при виготовленні майже усіх виробів, за винятком порівняно тонких пластинок (наприклад, щіток), для яких перепади тиску і щільності по висоті не мають практичного значення. Широко поширеним способом двостороннього пресування є пресування із застосуванням рухливих (плаваючих) матриць. Цей спосіб (рис. 2.5) заснований на використанні сил тертя, що виникають між пресованим матеріалом і стінками прес-форми при стискуванні одним рухливим пуансоном.



а - завантаження прес-форми; б - початок зрушення; в - кінець стискування; 1 - пресуючий пуансон; 2 - рухлива прес-форма; 3 - пресована маса; 4 - нерухомий пуансон; 5 - пружини

Рисунок 2.5 - Схема двостороннього пресування з рухливою (плаваючою) прес-формою

Діючі на прес-форму сили тертя насувають її на нерухомий нижній пуансон.

Перевага цього способу - в спрощеній конструкції пресу: не потрібні два точно скоординованих пресуючих механізмів. Крім того, зміщення, рухливої прес-форми і її положення в кожен момент цілком визначається силами тертя. В результаті двостороннє ущільнення стає саморегульованим процесом, і при правильному підборі зусиль пружин,

підтримуючих прес-форму, забезпечується практично однакове ущільнення з боку рухливого і нерухомого пуансона.

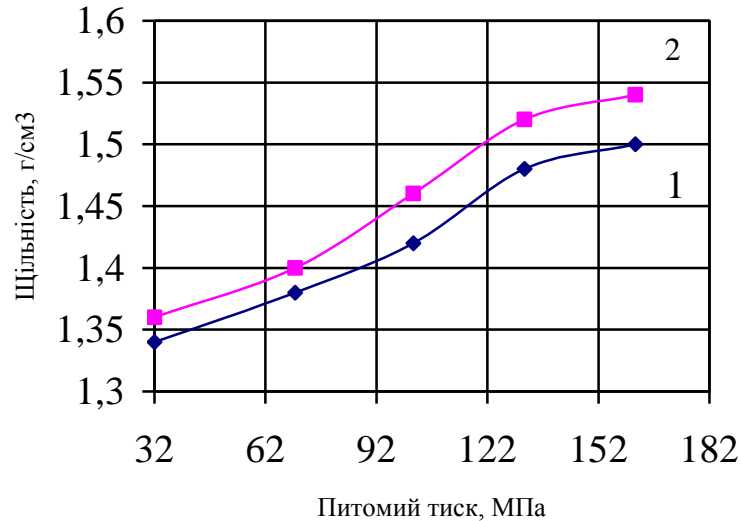
Температура і швидкість пресування. Умови, при яких виконується процес пресування, чинять великий вплив на властивості пресованих заготівель, а також на ефективність цієї операції.

Щільність і фізико-механічні властивості виробів залежать від температури, при якій протікає процес, і швидкості пресування. Зазвичай пресування виконується при кімнатній температурі ("холодне пресування"). Проте це не оптимальний варіант, хоча дуже нескладний в практичному виконанні, чим і пояснюється його повсюдне застосування. Дослідження показали, що навіть відносно невеликі коливання температури, пов'язані із зміною пори року, чинять помітний вплив на властивості виробів. Наприклад, пресування виробу з одного і того ж прес-пороша, але при різних температурах, які можна назвати кімнатними (10 - 25°C), показало неоднакові результати. Вироби, спресовані при 10°C, мали механічну міцність ~30,0МПа, а вироби, спресовані при 25°C, мали міцність біля 39,0МПа. З підвищенням температури пресування результати вийдуть більш різючими.

Чим вище температура, тим вище пластичні властивості прес-порошків, тим нижче їх пружні властивості і коефіцієнт тертя. Отже, можна досягти високих показників щільності при нижчих зусиллях пресування.

Вплив тривалості пресування вуглецевих мас вивчений недостатньо. Проте з практики відомо, що при пресуванні на швидко діючих пресах (наприклад, механічних) для отримання аналогічної щільності вимагається більший тиск, чим на повільно діючих. Швидкість пресування чинить вплив не лише на щільність, але і на рівномірність пресування. Оскільки процес переміщення окремих часток формованої маси протікає в часі, всяке уповільнення швидкості пресування призводить до позитивних результатів. Особливо це відноситься до тонкозернистих мас, які погано передають тиск. Тому крупнозернисті добавки полегшують передачу тиску.

Позитивний вплив на процес пресування чинить витримка при кінцевому тиску. На рис. 2.6 показана залежність щільності пресованого виробу від часу витримки при різних питомих тисках.



1 - без витримки, 2 - витримка 2 хв.

Рисунок 2.6 - Залежність щільності пресування від часу витримки при пресуванні

Експериментально доведено, що щільність збільшується при витримці до 60с, більш тривала витримка помітного ефекту не дає.

Для визначення значення витримки при кінцевому тиску А.С. Дбайливим запропоновано вираження:

$$P_t = P_0 - A \cdot \lg(B_t + 1) \quad (2.3)$$

де P_t - пористість пресування після витримки за час t , %;

P_0 - її пористість після пресування з тим же тиском, але без витримки, %;

A и B - постійні для цієї маси, безрозмірні.

Перевірка цього рівняння на деяких масах в технології вогнетривів дала задовільний збіг при величині до 10с. Вуглецеві маси поводяться аналогічно.

Пресування на багатьох промислових пресах здійснюється без істотної витримки при кінцевому тиску. Практично регульованим

змінним чинником є загальна тривалість циклу, залежно від якої змінюється швидкість наростання тиску. Значення цієї швидкості аналітично не виражене, але відомо, що уповільнене стискування діє аналогічно витримці.

2.6 Випалення заготівель

2.6.1 Поняття процесу випалення

Під випаленням розуміють процес термічної обробки пресованих заготівель, що призводить до спікання часток порошку наповнювача коксом зв'язуючого.

Як видно з визначення, основним при випаленні вуглецевих пресованих заготівель є формування зі зв'язуючого цементуючих коксових решіток. При цьому відбувається термічна деструкція зв'язуючого, утворення з нього напівкоксу і наступне перетворення його в кокс, що зв'язує в єдине ціле частки вуглецевого наповнювача. Матеріал, що утворюється в результаті спікання, представляє агломерат вуглецевих часток, скріплених коксом зв'язуючого. Це новий стан забезпечує такі цінні властивості виробів, як міцність, термічна і хімічна стійкість, висока електропровідність, завдяки яким вуглецеві матеріали широко застосовуються в різних галузях промисловості.

Виходячи з призначення операції випалення вуглецевих формованих заготівель, головними завданнями при випаленні вважають забезпечення максимального виходу коксового залишку зі зв'язуючого, що обумовлює міцність спікання часток наповнювача і кінцеву механічну міцність обпалюваних заготівель і готових виробів; отримання матеріалу з однорідної за усім об'ємом заготівлі бездефектною структурою.

Виконання цих вимог залежить від безлічі чинників, у тому числі від якості початкових сировинних матеріалів (коксу-наповнювача і зв'язуючого), умов виготовлення "зеленої" заготівлі (рецептури, параметрів змішування і пресування маси), а також від параметрів випалення: швидкості нагріву "зелених" і охолодження обпалених

заготівель, рівномірності температурного поля по довжині заготівель, кінцевої температури випалення, властивостей засипочних матеріалів, схем завантаження заготівель в камери і так далі.

В процесі випалення у вуглецевих заготівлях внаслідок їх складного початкового складу протікають різні фізико-хімічні процеси, що супроводжуються зміною агрегатного стану (заготівля спочатку розм'якшується внаслідок розплавлення зв'язуючого пека, потім знову твердне в результаті коксування останнього); зміною розмірів (розширенням і усадкою); втратою маси. Ці зміни заготівель можуть відбуватися в певній послідовності і одночасно супроводжувати один одного. Результатом різноманітних дій є напруга в заготівлях, які при несприятливому поєднанні технологічних параметрів можуть привести до спотворення форми заготівель або до їх розтріскування. Тому нагріваючи і охолоджуючи заготівлі при випаленні за інших рівних умов необхідно вести так, щоб звести до мінімуму напругу, що неминуче виникає в них.

У світовій практиці виробництва електродної продукції нині використовують печі випалення декількох типів :

- 1) багатокамерні кільцеві закриті, типу Ридгаммера;
- 2) багатокамерні кільцеві відкриті, вживані переважно при випаленні анодних блоків для алюмінієвої промисловості;
- 3) багатокамерні кільцеві закриті для випалення заготівель в контейнерах при прямому нагріві їх газами (без пересипки між контейнерами);
- 4) з викочуванням подиною для випалення великогабаритних заготівель в індивідуальних і малогабаритних - в групових контейнерах з прямим нагрівом їх газами;
- 5) тунельних для повторного швидкісного випалення продукції, просоченої пеком;
- 6) електричних.

З вказаних конструкцій найбільш поширені багатокамерні кільцеві печі закриті, типу Ридгаммера.

За багато років експлуатації за кордоном вони зазнали значних конструктивних змін, спрямовані в основному на зменшення перепаду

температур по висоті робочого об'єму камер, зниження теплової інерції. За останніми даними передових зарубіжних фірм печі Ридгаммера в основному будують вище за нульову відмітку і обладнують підвісними боровниками. Їх застосовують переважно для спеціалізованого випалення великогабаритних електродних заготівель. Розміри касет визначають, виходячи із строгого розрахунку завантаження: не більш за одну заготівлю по ширині касети, двох заготівель по її висоті.

Газ спалюється за допомогою пальників, вмонтованих в край зведення камери з боку руху "вогню", з напрямом факела у вогневі колодязі, що служать для перетікання продуктів згорання з попередньої камери в наступну. Вогневі колодязі, на відміну від вітчизняних конструкцій, розташовані усередині камер.

Звуження касет, спеціалізація печей на один типорозмір заготівель дозволяють не лише механізувати процес обслуговування і значною мірою інтенсифікувати випалення, але і збільшити продуктивність печей (таблиця. 2.1).

Та ж принципова особливість відрізняє і багатокамерні печі відкритого типу швейцарської фірми "Алюсвис", французької фірми "Пешине", у яких ширина касет розрахована на один блок, що дозволяє рівномірно і швидко прогрівати його з обох боків касети.

Печі з викочуванною подиною для контейнерного випалення продукції, а також тунельні печі для випалення просоченої продукції почали застосовувати в останні 10-15 років. В порівнянні з багатокамерними касетними печами ці пристрої відрізняються зниженою тепловою інерцією, дозволяють спалювати летючі речовини, що виділяються, що дає можливість при роботі на них отримати значну економію палива (таблиця. 2.1).

Відсутність засипки між контейнерами і безпересипочне випалення просочених заготівель в тунельних печах забезпечують значну економію засипочних матеріалів, а також різко знижують трудоемність операцій чищення обпаленої продукції. На печах контейнерного випалення і тунельних можна повністю механізувати трудоемні операції завантаження і розвантаження заготівель.

Таблиця 2.1 – Порівняльна характеристика обпалювальних печей

Характеристика	30-камерна піч, не спеціалізована	26-камерна піч, спеціалізована	Печі з викочуванням подини для контейнерного випалення
<i>Випалення великогабаритних заготовель 500-710мм</i>			
Площа подини, м ²	387	479	140
Коеф. використання, %	93,0	-	-
Подова продуктивність печей по завантаженню, т/(м ² ·год)	10,25	28,9	22,4
Питома витрата засипки на 1 т завантажених заготовель, кг/т	90-100	70-80	60-70
Питома витрата палива, МДж/т	10,48	3,35-4,19	3,14-3,35
<i>Випалення заготовель, просочених пеком</i>			
Подова продуктивність печей по завантаженню, т/(м ² ·год)	40-36,0	-	43
Питома витрата засипки, кг/т	90-110	-	60-70
Питома витрата палива, МДж/т	6,28-8,38	-	3,27-3,35

У вітчизняній практиці використовують в основному заглиблені в землю багатокамерні кільцеві, закриті печі. Для окремих видів малогабаритної продукції, що не вимагають повільного нагріву, застосовують індивідуальні камери. Їх відмінність від камер

багатокамерних печей лише в тому, що вони забезпечені індивідуальною системою обігріву (підводу і спалювання газу і відведення продуктів згоряння).

Багатокамерна обпалювальна піч складається з двох паралельних рядів камер, які розташовані в безпосередній близькості одна від одної і сполучені між собою каналами для послідовного переходу газів з однієї камери в іншу.

На вітчизняних заводах експлуатуються 20-, 30 - і 32-камерні печі, опалювальні природним газом з теплотою згоряння 42,5 - 46,9МДж/кг. З моменту будівництва перших печей і приблизно до 50-х років минулого століття вітчизняні печі конструктивно відповідали печам Ридгаммера.

Протягом багаторічної експлуатації до пристрою вітчизняних багатокамерних печей було внесено багато змін, головним з яких було перенесення вогневих колодязів з камери в міжкамерні простінки. Це дозволило підвищити продуктивність печей. Нині діючі печі мають переважно шестикасетні камери з розмірами касет 1240×1740×3800 (4000) мм. Звуження касет (реконструкцією шестикасетних камер на восьмикасетні) на окремих печах сприяло деякому збільшенню їх теплової потужності. Це дозволило використовувати вузькокасетні печі для випалення великогабаритних заготівель з одночасним скороченням тривалості графіка випалення і витрати палива.

2.6.2 Схеми конструкції і принцип роботи печей

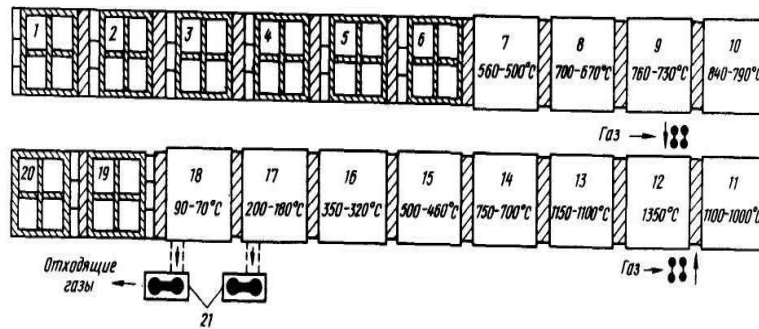
Для випалення великих електродних виробів застосовують багатокамерні обпалювальні печі, а для дрібних електродних і електровугільних матеріалів - тунельні печі. Для найбільш відповідальних конструкційних і щіткових матеріалів застосовуються печі періодичної дії.

Необхідно звернути увагу на деякі властивості вуглецевих матеріалів, що підлягають випаленню. Передусім вони повинні обпалюватися у відновному або нейтральному середовищі, щоб оберегти їх від згоряння. Усі електродні матеріали мають здатність

деформуватися під власним навантаженням при нагріванні. Ці умови накладають відомі вимоги до будь-якої конструкції обпалювальної печі.

Усі обпалювальні печі будують з непрямим обігрівом через захисну стінку. Проте цього недостатньо, необхідно ввести в завантажувальну камеру пакувальний зернистий матеріал (засипку), який оберігав би вироби від згорання і деформації. Захисні стінки є своєрідним муфелем, в якому розміщуються обпалювані вироби і пакувальний матеріал, а зовні виробляється обігрів муфеля. Ці обставини зумовили конструкцію печі, яка у свою чергу зробила істотний вплив на розподіл температурного поля в об'ємі камери.

На рис. 2.7 представлена схема багатокамерної обпалювальної печі.



1-20 - камери; 21 - перекидний патрубков

Рисунок 2.7 – Схема багатокамерної печі

На цій схемі видно, що піч складається з великого числа окремих камер (20 камер), розташованих в безпосередній близькості одна до одної і сполучених між собою каналами для послідовного протікання газів з однієї камери в іншу.

Багатокамерні печі будуються з числом камер 30, у минулому будувалися двадцятикамерні печі. Проте залежно від виробничих умов число камер може бути збільшене. Печі працюють на газоподібному паливі, яке підводиться до кожної камери по газопроводах, розташованих по обидві сторони кожного ряду. За допомогою розводячої арматури газ може бути спрямований в будь-яку камеру. Уздовж печі по обох зовнішніх сторонах камер розташовані борони для виведення димових газів. Будь-яка камера за допомогою спеціальних

пристроїв може бути приєднана до борова. Боров з'єднаний з димарем для викиду димових газів в атмосферу.

Багатокамерні печі відносяться до печей безперервної дії. Уважно подивившись на схему, можна переконатися, що кожна камера працює по періодичному циклу, тільки піч в цілому працює по безперервному циклу.

Щоб представити роботу багатокамерної печі, скористаємося схемою печі, зображеної на рис. 2.7. Уявимо собі, що в якийсь момент газоподібне паливо підведене до камери 12, де газ змішується з повітрям і згорає. Отже, в камері 12 температура максимальна або, як то кажуть, камера знаходиться "на вогні". Продукти згорання газу не викидаються відразу в трубу, а заздалегідь проходять через ряд камер (камери 14 - 18) і, підігриваючи завантажені в них вироби, значно охолоджуються. Продукти згорання, що відходять, пропускають через таке число камер, щоб їх температура знизилася до 180 - 200°C і їх подальше використання стало недоцільним.

Необхідне для спалювання газу повітря проходить заздалегідь через ряд камер (камери 7 - 11), в яких знаходяться вже обпалені, але такі, що мають досить високу температуру вироби. Повітря, охолоджуючи вироби, само нагрівається і поступає в камеру випалення (камера 12) при температурі 600 - 800°C.

З описаного виходить, що камери з 7 по 18 знаходяться в системі випалення і охолодження, а інші камери розвантажуються, завантажуються або ремонтуються.

Після закінчення випалення в камері 12 в неї припиняється подача газу і вона перестає бути вогневою, а живлення газом переводиться на камеру 13, яка стає вогневою. При цьому камера 7 буде відключена, оскільки вона досить охолоджена, і поставлена під розвантаження, а камера 19, тільки що завантажена, буде підключена на підігрівання (у систему випалення). Разом з цим пристрої для приєднання печі до борова будуть переведені з 18 камери на 19. Ці операції проводяться по замкнутому циклу.

Таким чином, в багатокамерних печах використовується тепло продуктів спалювання палива, що відходять, і тепло остигаючих виробів,

тому багатокамерні печі є рекуперативними. З описаного вище витікає також, що вироби знаходяться увесь час в стані спокою, а пересуваються з камери в камеру по ходу випалення зони вогню, тому ці печі називають ще печами з рухливою зоною вогню.

У багатокамерних печах розрізняють три зони - підігрівання, випалення і охолодження. Протягом одного циклу, який триває чотири - шість тижнів, кожна камера послідовно проходить стадію попереднього нагріву, стадію випалення і нарешті, повільного охолодження повітрям. При великому числі камер печі може працювати одночасно на двох і більше "вогнях". Наприклад, якщо піч складається з 30 камер, то при роботі "на двох вогнях" кожна обпалювальна система складається з 15 камер. Отже, в кожній системі є камери, що знаходяться і на підігріванні, і на випаленні, і на охолодженні. В цьому випадку треба строго дотримуватися синхронного пересування вогневої камери і усіх операцій в системах. Продуктивність печі при роботі на двох вогнях відповідно зростає.

Продуктивність багатокамерної печі визначається по наступній формулі (для одного вогню) :

$$Q = 24 (q/t), \quad (2.4)$$

де Q - продуктивність печі, т/доб;
 q - завантаження однієї камери, т;
 t - час знаходження камери на випаленні ("темп вогню"), год.

"Темп вогню" визначається діленням тривалості випалення в одній камері (режим випалення), вираженою в годинах, на число камер, що знаходяться на підігріванні і вогні. Цією ж формулою користуються при визначенні продуктивності печі, що працює на двох або трьох вогнях, тільки кінцевий результат множиться на число "вогнів".

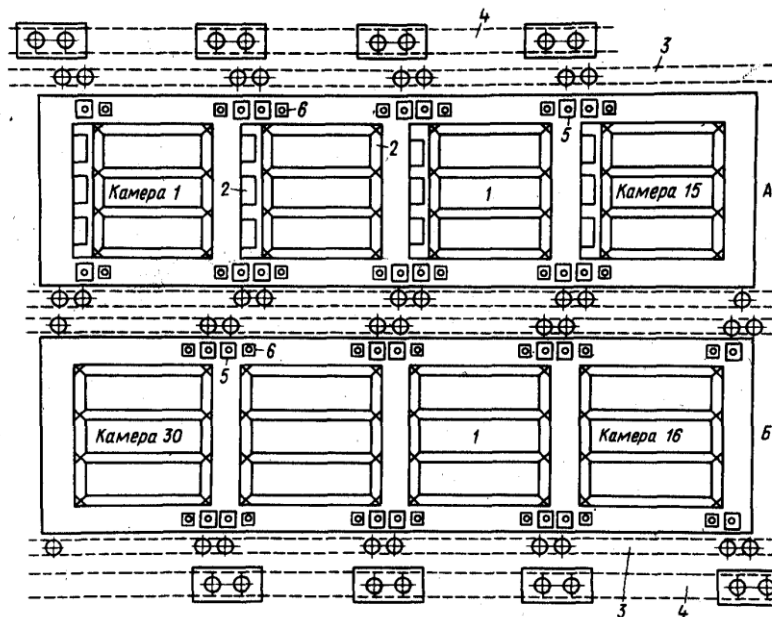
У електродній промисловості застосовуються обпалювальні печі двох видів - склепінні і безсклепінні. Найбільшого поширення набули склепінні печі.

Склепінні багатокамерні печі часто називають закритими на відміну від безсклепінних печей, які називають відкритими. Піч на усю

висоту заглиблена в ґрунт. Для зручності обслуговування печі обладнують знімними склепами.

Основним елементом закритої обпалювальної печі, так само як і всякій багатокамерній печі, являється камера. У печі окремі камери сполучені між собою каналами, через які протікають газоподібні продукти і повітря, а також пристроями для виведення димових газів в трубу.

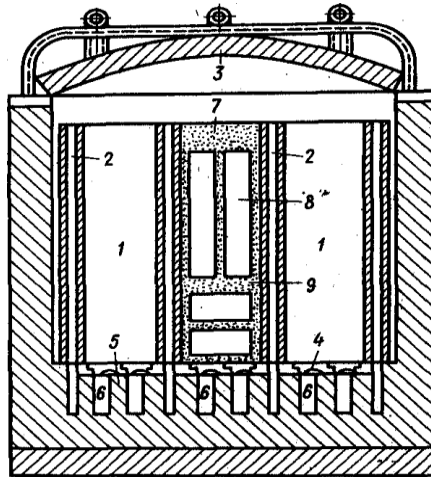
На рис. 2.8 показаний план обпалювальної печі, в якій умовно приведено дві характерні конструкції камер.



1 - муфель; 2 - вогнева шахта; 3 - газопровід; 4 - димовий боров; 5 - газовий канал; 6 – воздуховід

Рисунок 2.8 – Багатокамерна піч зі знімним зведенням

Верхній ряд А відповідає печам, у яких є вогневі колодязі (шахти) 2; камери нижнього ряду Б не мають цих колодязів, вони винесені в простінок. Нині рідко можна зустріти печі з вогневими колодязями; вони перебудовані за типом камер Б. Кожна камера складається з камери, в яку завантажуються обпалювані матеріали, бічних стін і простінки, по якій камера граничить з сусідньою. Камера розділена на три або шість муфелів (касет), розміри яких визначаються розмірами обпалюваних виробів (рис. 2.9).



1 - муфель; 2 - нагрівальні канали; 3 - знімне склепіння; 4 - подина муфеля; 5 - стовпчики для подини; 6 - підподовий простір; 7 - завантажений муфель; 8 - електрод; 9 – засипка

Рисунок 2.9 – Подовжній розріз по камері обпалювальної печі

Стінки муфелів викладаються з фасонної шамотної цеглини з каналами 2 усередині, через яких протікають гарячі гази, нагріваючи стінку і завантажені вироби (електроди) 8. Стінки і подина 4 муфелів споруджуються на цегляних стовпчиках 5, складених на фундаментній плиті. Стовпчики розташовані таким чином, що забезпечують міцну основу для муфелів і створюють умови для вільного проходження газів під подиною камери. Згори камера накривається знімним склепінням 3. Знімне склепіння складається з жорсткого металевого каркаса, викладеного для зменшення маси і теплових втрат легковагою вогнетривкою фасонною цеглиною.

На рис. 2.10 показаний розріз розділового простінка для камер, в яких вогневі шахти винесені в камеру, а на рис. 2.11 цих каналів розміщені в самому простінку.

Видалення вогневих камер в простінок збільшує корисну місткість печі. Простінки з одного боку сполучені трьома невеликими боровами 1 з сусідньою камерою, а з іншої - глуха стінка (рис. 2.11) або розташовуються сполучні канали з вогневими шахтами.

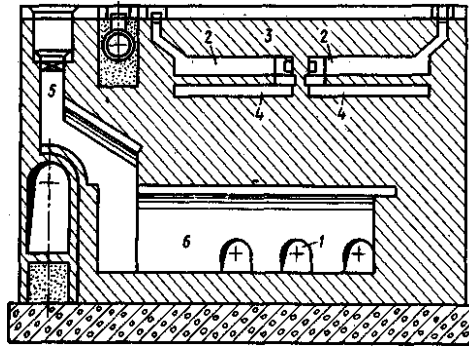
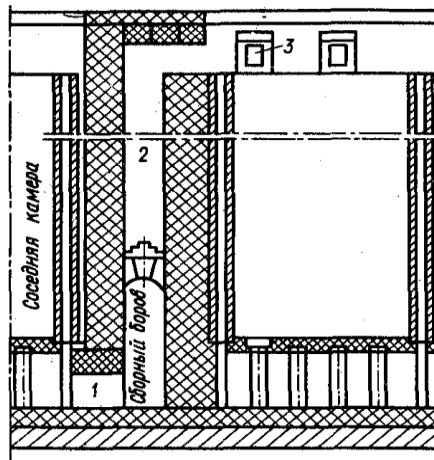


Рисунок 2.10 – Розділюючий простінок камери з вогневою шахтою



1 - сполучний боров; 2 - канал для повітря і газів, замінюючий вогневу шахту; 3 – пальник

Рисунок 2.11 – Розділюючий простінок камери без вогневої шахти

У простінку (рис. 2.10) є канали, за допомогою яких продукти згорання, що відходять, можуть змінювати свій напрям, тобто прямувати не в сусідню камеру, а в димовий боров. Для цієї мети уздовж розподільного простінка розташовується збірний боров 6, в який гази поступають з сусідньої камери через три сполучних борова 1, а потім через похилий боров 5 у вертикальну шахту. Вертикальна шахта може з'єднуватися з димовим бором за допомогою переносного патрубку. Для того, щоб направити димові гази в трубу, необхідно камеру приєднати до димового борова, а вогневі шахти закрити шиберами.

Простінок для камер з виносними шахтами має додаткові пристрої, як це показано на рис. 2.10. У ній розташовані газові канали 2, пальники 3 і канали 4 для підведення холодного повітря до пальників. Ці

пристрої були потрібні для того, щоб підвести газ до середньої вогневої шахти. Крайні вогневі шахти живляться газом через пальники, розташовані в бічних стінках. Пальники вбудовуються у верхній частині шахт. Повітря для горіння поступає з сусідньої камери через сполучний боров і піднімається вгору по шахті в зону розташування пальників.

Рух газів в цій конструкції камери здійснюється таким чином. Гарячі гази, що утворюються в результаті згорання опалювального газу у вогневих шахтах, прямують під зведення печі, потім проходять вертикальні отвори в стінках муфелів, віддаючи тепло (через стінку муфеля) завантаженим виробам. Далі гази, змішуючись під подиною камери, через сполучні борови поступають у вогневі шахти сусідньої камери і так далі, поки їх не відведуть в димовий боров.

Ліквідація вогневих шахт привела до спрощення конструкції простінки, але одночасно викликала деякі зміни конструкції камери, що відносяться до опалювальної системи. Відмінність полягає в тому, що вогневі шахти перенесені в простінок. Їх тепер уже не можна назвати вогневими шахтами, оскільки паливним простором став увесь підсклепінний простір камери, а вони стали каналами, через які рухаються продукти згорання і повітря. По суті, вони стали продовженням сполучних борів.

Розташування пальників також змінилося (див. рис. 2.9). Вони тепер розташовані уздовж бічної стінки з обох боків камери. Газ поступає через ці пальники, а необхідне повітря - з отворів, розташованих в простінку. Процес спалювання газу відбувається під склепінням, а продукти згорання розподіляються по вертикальних каналах, що обігрівають стінки муфелів.

Пальники, вживані в обпалювальних печах, є шамотною пластиною з щілинами (щілиновидні пальники), через які широким фронтом в піч поступає газ. Щілиновидні пальники закладаються в кладку у кінці отвору, через який газ вводиться в піч. Газовими пальниками називають пристосування для підготовки і подачі в камеру згорання газо-повітряної суміші. У обпалювальних печах електродної промисловості газ і повітря вводяться окремо. Змішування газу і повітря відбувається в процесі горіння в підсклепінному просторі. Наявність

великого паливного об'єму (підсклепінний простір) дозволяє раціонально використовувати такий спосіб спалювання газу, а можливість створення довгого факела більш рівномірно обігрівати камери по висоті.

У промисловій практиці в кожній камері влаштовується по три-пять колодязів, через які поступає повітря з сусідньої камери.

Уздовж подовжніх стін влаштовується до 12 пальників. Таке велике число пальників забезпечує рівномірне спалювання газу в об'ємі камери. Чим менше пальників, тим менш ідеальне змішування газу і повітря відбувається в підсклепінному просторі камери. Іноді пальники розташовують в склепінні камери, число яких досягає чотирьох. При такому розподілі газового і повітряного потоків здійснюється рівномірний розподіл продуктів горіння по усіх муфельних каналах. Зменшення числа пальників і каналів для повітря знижуватиме рівномірний розподіл продуктів згорання по муфельних каналах.

Найбільш серйозний недолік багатокамерної склепінної печі - обмежена можливість регулювання кількості теплоносія, що вводиться в піч. У печі постійно відчувається недолік теплоносія, тому камери, що знаходяться далеко від вогневої, недоотримують тепло, що позначається на уповільненні підйому в них температури.

2.6.3 Схема завантаження заготівель в печі

Розміщення заготівель в печах (камерах) випалення виробляють за схемами, заснованими, як правило, на наступних вимогах:

- оптимальні співвідношення робочих розмірів камер (касет) і заготівель;
- облік температурних можливостей печі (нерівномірність температурного поля в об'ємі камер);
- забезпечення максимального коефіцієнта використання об'єму камер і знімання обпаленої продукції;
- забезпечення нормальних умов обслуговування камер засобами завантаження-вивантаження заготівель;
- забезпечення необхідних виходів придатної продукції і якості.

Внаслідок підвищеної нерівномірності температур по висоті камер багатокамерних печей великі електродні заготівлі діаметром більш 400мм, як чутливіші до перепаду температур, прийнято завантажувати в нижню частину камер. Заготівлі середніх діаметрів (перерізом 220-400мм) обпалюють по усій висоті камер. І, нарешті, продукцію малих розмірів (діаметром або стороною менш 200мм) щоб уникнути можливого викривлення і деформації під тяжкістю верхніх рядів заготівель, а також із-за підвищеної трудомісткості їх завантаження і вивантаження обпалюють тільки у верхніх рядах камер. При цьому вертикальні ряди заготівель завантажують в певному порядку. Щоб засипочний матеріал не припікався, на подину печі насипають шар деревної тирси і потім шар засипки. Його товщина обумовлена габаритами завантажуваних заготівель (вона тим більше, чим більше маса і розміри заготівель), властивостями засипки. Подинна подушка повинна виключати деформацію (обпливання) торців заготівель і термічний удар на них з боку подини.

Встановлений на подинну подушку ряд заготівель пересипається засипкою; згори на нього насипається шар засипки, що запобігає спіканню заготівель верхнього і нижнього рядів і деформацію нижніх торців заготівель верхнього ряду.

Останні, як і заготівлі нижнього ряду, упаковуються засипним матеріалом так, щоб над заготівлями утворилася захисна подушка завтовшки не менше 250-300мм. Основна роль верхньої засипної подушки - захист заготівель від окислення і термічного удару при прямому контакті з теплоносієм в підсклепінному просторі. Схема розставляння заготівель в горизонтальних рядах (у верхньому і нижньому) лімітується можливістю термічного удару від гріючих стінок, що може привести до деформації і розтріскування заготівель і деформації заготівель з утворенням пролежнів на них при щільному розставлянні заготівель між собою.

При цій відстані від стінок касети до заготівель і між заготівлями мають бути пропорційні їх горизонтальним розмірам. Недотримання схем, порядку, умов завантаження і упаковки заготівель в камерах призводить до браку по деформації і тріщинам. Виникненню браку

сприяють не лише порушення схеми розставлення і упаковки заготівель, але і завантаження заготівель в гарячу камеру, застосування гарячої і вологої засипки і так далі

Важливу роль в забезпеченні необхідних умов випалення електродної продукції грає засипний матеріал.

Засипний матеріал при випаленні повинен перешкоджати деформації заготівель при осіданні їх в період в'язкопластичного стану і викривленню їх, рівномірно підводити тепло до заготівель, оберігати заготівлі від окислення.

Відповідно до призначення засипні матеріали повинні мати теплопровідність, певні пружні властивості, оптимальну адсорбційну здатність до єднальної речовини, газопроникність, бути хімічно інертними по відношенню до заготівель. В основному як засипка при упаковці електродних заготівель в печах випалення використовують сипкі вуглецеві матеріали: прожарений або просушений кам'яновугільний кокс (коксова дрібниця), прожарений антрацит, повернення з печей графітації, оборотний засипний матеріал, неодноразово вже використаний.

Властивості засипних матеріалів визначаються як властивостями самого матеріалу, так і гранулометричним складом (таблиця. 2.2).

Таблиця 2.2 – Властивості засипного матеріалів

Засипний матеріал	Щільність, кг/м ³	Стираність, %	Коефіцієнт міцності часток, %
Кварцевий пісок	1400	-	-
Термоантрацит	1846	3,80	59,0
Кам'яновугільний кокс з температурною обробкою:			
1300°С	1893	3,20	57,0
1800°С	2138	8,80	54,2
2500°С	2180	9,20	50,0
Оборотна засипка на основі кам'яновугільного прожареного і графітованого коксу	2035	9,0	64,0

Роль засипки не обмежується захисними функціями. Вона чинить великий вплив на склад і тиск в газовій атмосфері печі. Летючі речовини, що виділяються, це продукти коксування пека - частково абсорбуються засипкою, а частково піролізуються, і піролітичний вуглець тонким шаром відкладається на поверхні зерен засипки. Тому залежно від її адсорбуючих властивостей може змінюватися газова атмосфера в печі, що у свою чергу впливає на властивості обпалюваних виробів.

2.7 Рідкофазне ущільнення

2.7.1 Явища на межі фаз

Просочення вуглецевих матеріалів проводиться з метою забезпечення високої щільності, малої газопроникності і високих фізико - механічних характеристик. Просочення здійснюється через рідку фазу із застосуванням імпрегнатів (пеков або смол) або розплавами металів примусово або за рахунок капілярної взаємодії.

З енергетичної точки зору поверхня вуглецевого матеріалу є термодинамічно нерівноважною гетерогенною системою, на межі якої при просоченні протікають різні фізико-хімічні міжфазні явища:

- 1) міжмолекулярні взаємодії усередині фаз і між фазами (когезія і адгезія);
- 2) поверхневі взаємодії (змочування і розтікання);
- 3) капілярні взаємодії;
- 4) дифузійні взаємодії.

Когезія і адгезія.

Когезія - це тяжіння атомів і молекул усередині окремої фази обумовлюється міжмолекулярними міжатомними взаємодіями різної природи.

Адгезія забезпечує зв'язок між двома тілами завдяки фізичним або хімічним міжмолекулярним силам.

Тому міжфазна взаємодія або взаємодія між приведеними в контакт поверхнями тіл різної природи називають адгезією.

Кількісними характеристиками когезійної адгезійної взаємодії є робота когезії (W_k) і адгезії (W_a) відповідно.

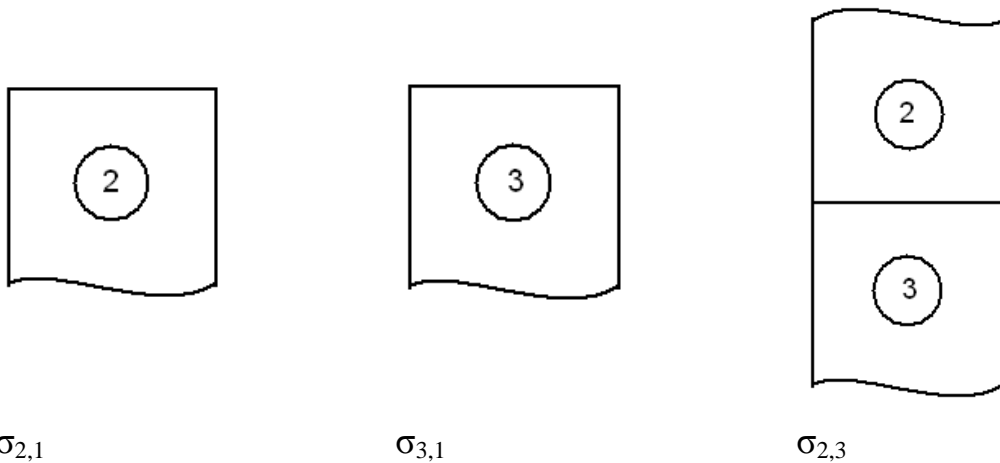
Робота когезії визначається витратою енергії на оборотний розрив тіла по перерізу, рівному одиниці площі. Так при розриві утворюється поверхня в дві одиниці площі, то робота когезії складає:

$$W_e = 2\sigma, \quad (2.5)$$

де σ – поверхнєве натяжіння тіла на межі з повітрям, Н·м.

Оскільки когезія відбиває міжмолекулярну взаємодію усередині гомогенної фази, то її можуть характеризувати такі параметри, як енергія пароутворення, летючість та ін.

Щоб отримати співвідношення між роботою адгезії і поверхневим натягненням взаємодіючих компонентів, уявимо собі дві фази, що конденсують, 2 і 3, поверхні, що мають, на межі з повітрям 1, рівним одиниці (рис 2.12)



$\sigma_{2,1}$, $\sigma_{3,1}$, $\sigma_{2,3}$ поверхнєве натяжіння на границі фаз 2-1, 3-1, 2-3 відповідно.

Рисунок 2.12 – Схема взаємодії компонентів, що мають різне поверхнєве натяжіння

При поєднанні поверхонь 2 і 3 станеться явище адгезії з міжфазним натягненням рівним $\sigma_{2,3}$.

В результаті первинна енергія Гіббса системи зменшиться на величину, рівну роботі адгезії, т.е.

$$\Delta G + W_a = 0 \text{ или } W_a = -\Delta G. \quad (2.6)$$

Запишемо рівняння енергії Гіббса для початкового $G_{\text{нач}}$ і кінцевого $G_{\text{кон}}$ станів системи:

$$\begin{aligned} G_{\text{нач}} &= \sigma_{2,1} + \sigma_{3,1}; \\ G_{\text{кон}} &= \sigma_{2,3}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Тоді зміна енергії Гіббса системи в процесі адгезії буде рівним:

$$\Delta G = G_{\text{кон}} - G_{\text{нач}} = \sigma_{2,3} - \sigma_{2,1} - \sigma_{3,1} \quad (2.8)$$

чи

$$W_a = \sigma_{2,1} + \sigma_{3,1} - \sigma_{2,3}. \quad (2.9)$$

Це рівняння є рівнянням Дюпре, з якого виходить, що робота адгезії тим більша, чим більше поверхневе натягіння початкових компонентів і чим менше кінцеве міжфазне натягіння.

Міжфазне натягіння стане рівним нулю, коли зникне міжфазна поверхня, що відбувається при повному розчиненні фаз, тобто коли

$$W_a \geq \sigma_{2,1} + \sigma_{3,1}. \quad (2.10)$$

Змочування - це поверхневе явище, що полягає у взаємодії рідини з твердим або рідким тілом.

При нанесенні краплі на поверхню, що має вищу щільність, ніж щільність речовини краплі можна спостерігати два процеси. Крапля або залишається на поверхні, набувши при цьому певної форми в результаті рівноваги, або крапля розтікатиметься по поверхні.

У зв'язку з тим, що з нанесенням краплі сталося зменшення твердої поверхні, то поверхнева енергія почне зменшуватися, прагнучи розтягнути краплю по поверхні. Величина її дорівнюватиме поверхневому натягінню твердого тіла на межі з повітрям. Міжфазна

енергія на межі твердого тіла з рідиною прагне, навпаки, стискувати краплю.

Кут змочування графіту водою рівний 55° . Різні рідини неоднаково змочують одну і ту ж поверхню. Краще змочує поверхню та рідина, яка ближче по полярності.

Розтікання рідини по твердому тілу характеризується коефіцієнтом розтікання K , який визначається рівнянням Гаркинса:

$$\hat{E} = \sigma_{\delta-\bar{a}} - (\sigma_{\alpha-\bar{a}} \cos\theta + \sigma_{\delta-\alpha}) = w_a - w_{\hat{e}} = w_a - 2\sigma_{\alpha-\bar{a}} > 0. \quad (2.11)$$

Розглянуті закономірності справедливі для ідеально гладких і однорідних поверхонь твердих тіл. Вплив шорсткості може бути врахований за допомогою рівняння Дерягина-Венцеля:

$$\cos \theta_{\text{шор}} = K \cdot \cos\theta, \quad (2.12)$$

де K – коефіцієнт шорсткості.

Переміщення змочуючої рідини може відбуватися двоюко: по механізму суцільного меніска і по механізму розтікання.

Принципова відмінність механізму розтікання від механізму суцільного меніска полягає в тому, що в процесі просочення величина $\Delta S_{\text{ж-г}} = 0$ (для механізму розтікання), тоді як $\Delta S_{\text{ж-г}} \neq 0$ для механізму суцільного меніска.

2.7.2 Кінетика процесів рідкофазного ущільнення

У класичній теорії просочення, розробленою Б.В.Дерягиним, глибина l проникнення рідини в капіляри, здійснювана по механізму суцільного меніска, визначається рівнянням:

$$l^2 = 2k \frac{S_o}{\dot{I}^2} \sigma_{\alpha-\bar{a}} \cos\theta \cdot t, \quad (2.13)$$

де k - коефіцієнт фільтрації, визначуваний з рівняння Дарсі, м/с;

S_0 -питома поверхня пор, м²/г;

P - пористість матеріалу, %;

t -час, с.

Рівняння справедливе для ламінарної течії рідини в капілярі під дією капілярного тиску і коли течія рідини підкоряється закону Пуазейля, наприклад, при просоченні рідким пеком або рідкими смолами. У разі коли просочення здійснюється під впливом зовнішнього тиску, наприклад в автоклаві, для вирішення завдання просочення використовується рівняння Дарсі:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\Delta P \cdot k \cdot F}{x \cdot \mu}, \quad (2.14)$$

де q - об'єм імпрегнату, що увійшов до пор, м³;

x - товщина матеріалу, м;

k - коефіцієнт проникності, (см³·мм)/(м²·с·Па);

F - площа пластини, м²;

μ - в'язкість імпрегната, Па·с;

ΔP - різниця тисків на межах пластини, Па.

Коефіцієнт проникності визначається по формулі Лейбензона:

$$k = \frac{Q \cdot \mu \cdot L}{\Delta P \cdot F}, \quad (2.15)$$

де Q – витрата рідини, м³;

L – довжина пластини, м.

Вважаючи процес ізотермічним і пористість однакової в усьому об'ємі, різниця тиску на межі пластини визначається у вигляді:

$$\Delta P = P_{\text{нар}} + P_{\text{кап}} + P, \quad (2.16)$$

де $P_{\text{нар}}$ - зовнішній тиск, Па;

$P_{\text{кап}}$ - капілярний тиск, Па;

P - протитиск в середині пластини, Па.

Протитиск P у формулі (2.16) можна визначити із закону Бойля-Маріотта:

$$P = \frac{P_o}{1 - \delta}, \quad (2.17)$$

де $\delta = x/L$.

Після підстановки ΔP в рівняння Дарсі, його послідовного диференціювання за початкових умов $t=0$ і $d=0$, отримуємо:

$$\left(\frac{1-\alpha}{2}\right)^2 Z^2 - \alpha(1-\alpha) \left[Z + \ln(1-Z) \right] = \frac{(P_n + P_k)k}{\mu L^2 \cdot \Pi_o} t, \quad (2.18)$$

де $\alpha = \frac{P_o}{P_n + P_k}$ - показник вакуумування;

Z - відносна міра просочення ($Z = d/d_k$);

d_k - уявна щільність.

Приймаємо $Z=0,99$ і дозволяючи рівняння відносно тривалості процесу просочення t , отримуємо наступне рівняння:

$$t = \frac{\mu \cdot L^2 \cdot \Pi_o}{(P_n + P_k)} \cdot 0,5(1-\alpha)(1+6\alpha). \quad (2.19)$$

На практиці можливо і зворотний рух імпрегната в пластині, якщо зовнішній тиск імпрегната стане нижчий, ніж усередині пластини. Це може статися коли виробляється повторне вакуумування або пониження тиску в автоклаві.

Капілярний тиск розраховуємо по формулі:

$$P_{\text{кап}} = \frac{2\sigma}{(r / \cos\theta)}, \quad (2.20)$$

де σ - поверхневе натягіння, Н/м;

r - радіус капіляра, $1 \cdot 10^{-3}$ м;

θ – крайовий кут змочування, град.

Практично достатнім є проведення 5-6 просочень. Наступні просочення ефекту не дають.

2.7.3 Управління операцією просочення

Призначення операції просочення - заповнення вільних пор обпалених заготівель пеком для підвищення фізико-механічних характеристик заготівель при їх подальшій термічній обробці. Просочення заготівель може бути одноразовим і багатократним.

Для просочення використовується пек кам'яновугільний просочувальний, відповідний контрактам і договорам з постачальниками.

Технологічна схема операції просочення обпалених заготівель представлена на рис. 2.13.

Технологічна операція просочення складається з наступних операцій:

- подача пека в мірні ємності і підготовка пека;
- нагрів заготівель в електропечах;
- завантаження кошиків із заготівлями в просочувальну ванну;
- переміщення просочувальної ванни із заготівлями в автоклав і закриття кришок автоклава;
- створення вакууму в автоклаві;
- заповнення просочувальної ванни пеком;
- створення робочого тиску в автоклаві, просочення заготівель під тиском, вичавка пека з просочувальної ванни, і з порожнини автоклава (при необхідності);
- зняття тиску в автоклаві, продування автоклава повітрям;
- розвантаження автоклава, охолодження заготівель;
- розвантаження просочувальної ванни і заготівель з просочувальних кошиків;
- визначення міри просочення заготівель;
- злив відпрацьованого пека.

Технологічні параметри операції просочення обпалених заготівель, які необхідно контролювати в процесі управління процесом приведені в таблиці 2.3.



Рисунок 2.13 - Технологічна схема просочення обпалених заготівель

Таблиця 2.3 - Основні технологічні параметри контрольовані при веденні технологічного процесу

Контрольований технологічний параметр	Розмірність	Нормативні значення технологічних параметрів
1 Пек в робочій місткості: - температура розм'якшення - температура спалаху - в'язкість умовна	°С °С с	не більше 73 не менше 210 не більше 70
2 Температура газового середовища в електропечі при витримці	°С	380±20
3 Температура верхнього ряду завантажуваних заготівель в автоклав (заміряється перед подачею ванни в автоклав)	°С	230±10
4 Температура пека, що заливається в просочувальну ванну з робочих місткостей	°С	190±10
5 Залишковий тиск при вакуумуванні в автоклаві	Па	не більше 5,32·10 ³
6 Робочий тиск при просоченні	Па	10·10 ³ -12·10 ³

Кількість пека, що заливається в просочувальну ванну визначається по формулі:

$$H = \frac{V_1 - (V_2 + V_k)}{F}, \quad (2.21)$$

де Н - висота стовпа пека в мірній місткості, яку заливають в просочувальну ванну, м;

V_1 - місткість просочувальної ванни (10м³), м³;

V_2 - об'єм завантажуваних заготівель, м³;

V_k - об'єм кошиків, м³;

F - площа перерізу мірної місткості (4,19), м².

Приріст заготівлі визначається по формулі:

$$D_{\text{пр}} = \frac{A_2 - A_1}{A_1} \cdot 100\% , \quad (2.22)$$

де $P_{\text{пр}}$ - величина приросту, %;

D_1 - вага заготівлі до просочення;

D_2 - вага заготівлі після просочення.

Приріст графітованих заготівель після першого просочення має бути не менше 12%, після другого просочення - не менше 6%, після третього просочення - не менше 3%.

2.8 Графітація обпалених заготівель

2.8.1 Технологія графітації

Графітацією називають технологічну операцію дії високих температур (2500 - 3000°C) на кокс, вугілля або вироби з них. Графітації піддають головним чином напівфабрикати (заготівлі), що пройшли такі технологічні операції, як пресування і випалення. Високотемпературній обробці (графітації) можуть піддаватися кускові (наприклад, виробництво термографіта) і порошкоподібні матеріали. В результаті такої високотемпературної обробки різко змінюються властивості початкових матеріалів: підвищуються їх щільність, хімічна стійкість, електропровідність і теплопровідність, а також стають жирними і залишають слід на папері, тобто матеріали набувають властивості, характерні для природного графіту. Звідси і виник термін графітація - отримання виробів з характерними ознаками природного графіту.

Процес графітації належить до енергоємних електротермічних виробництв: витрата електроенергії залежно від виду і розмірів виробів складає 3000 - 10000кВт·ч/т.

Процес графітації складається з наступних операцій:

1. Підготовка печі до завантаження.
2. Завантаження печі.

3. Приготування пересипних і допоміжних матеріалів.
4. Графітація
5. Вивантаження і розбраковування графітованих заготівель.
6. Охолодження оборотної шихти в печах графітації
7. Штабелювання, зберігання і транспортування графітованих заготівель.
8. Сушка зволоженого графітованого коксу на печах графітації (допоміжна операція).

2.8.2 Печі для графітації

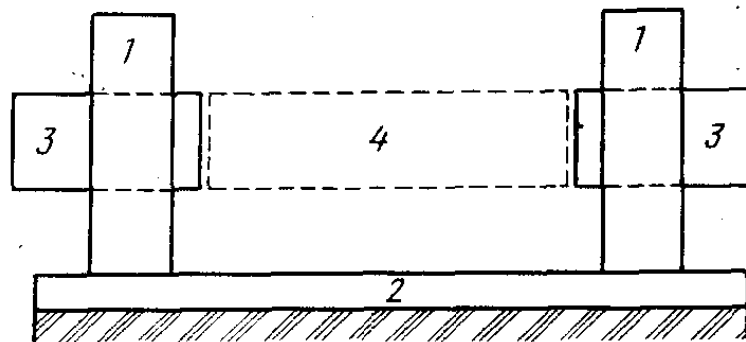
Уперше графітацію вугілля (електродів) запропонував Кастнер (США, 1893р.), проте він не розробив техніку для графітації, а обмежився пропозицією нагрівати вугільні стрижні, затискаючи їх між струмопідводящими електродами, по яких проходить електричний струм. Уперше промислові печі для графітації були сконструйовані Жираром і Стритом (Франція, 1893 – 1895рр.). Це були дугові печі безперервної дії для графітації вугільних стрижнів невеликого діаметру. У замкнутому просторі між двома електродами запалювалася електрична дуга, через яку простягалися вироби, що графітували. Непрактичність печей цього типу очевидна, тому вони не отримали промислового розвитку. Ачесон (США, 1896р.) знайшов ефективніший спосіб графітації, застосовуючи нагрівання струмом, що протікає через оброблюваний матеріал. Ним же запропонована конструкція печі, що дозволяє одночасно графітувати великі маси матеріалів різноманітних форм і розмірів. Спосіб, розроблений Ачесоном, набув широкого поширення в усіх країнах світу. З часу Ачесона техніка його методу майже не прогресувала. Збільшилися тільки розміри печей, зросли потужності живлячих трансформаторів.

Під терміном "електрична піч" слід розуміти увесь комплекс пічного устаткування, включаючи власне пекти, трансформатор і зв'язуючу електричну, так звану коротку, мережу. Короткою електричною мережею або вторинним струмопідводом називається система провідників, які передають струм робочої напруги від джерел живлення (наприклад, трансформатор, генератор та ін.) до робочої зони

електричної печі для графітації, де електрична енергія перетворюється на теплову.

Деякі ділянки короткої мережі можуть одночасно служити елементами конструкції печі (наприклад, струмопідводящі електроди).

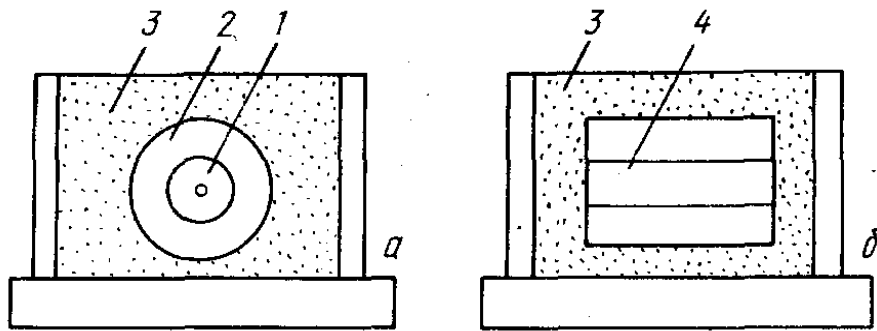
На рис. 2.14 схематично показана піч для графітації. Основними елементами конструкції печі служать дві торцеві стінки, розташовані один проти одного і сполучені між собою основою 2, яке є подиною печі. У торцевих стінках закладені струмопідводящі електроди 3, що служать для введення електроенергії в її робочий об'єм - простір між струмопідводящими електродами 4. Цей робочий об'єм завантажують виробами або матеріалами, які мають графітувати і завантажений робочий об'єм печі вже називається керном.



1 - торцева стінка; 2 - основа печі; 3 - струмопідводящі електроди; 4 - робочий об'єм (кern)

Рисунок 2.14 – Схема печі для графітації

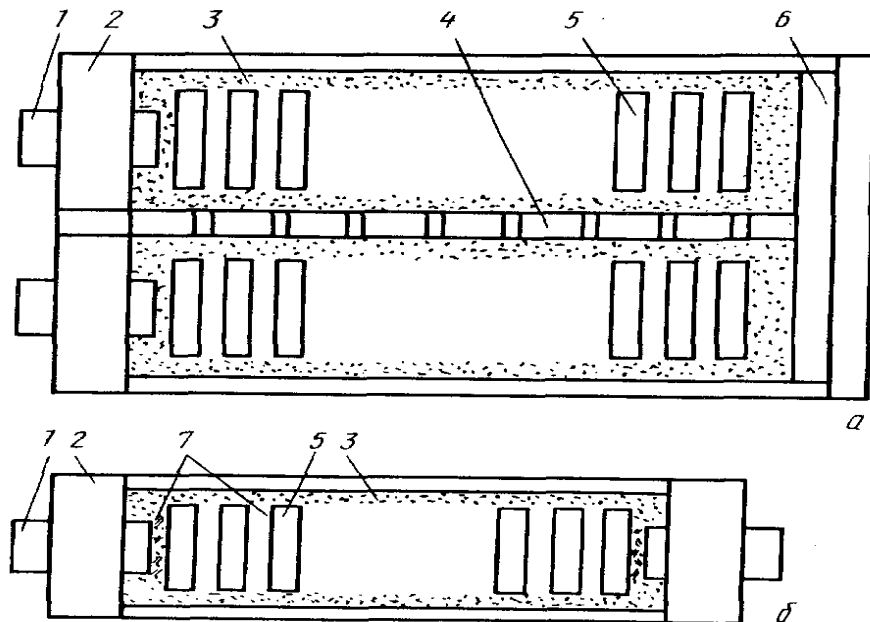
На рис. 2.15 приведені поперечні розрізи карборундової печі (а) і печі для графітації (б). У карборундової печі в центрі робочого об'єму розташовані kern 1, навколо нього - шихта 2, з якої утворюється карбід кремнію (SiC). Kern в цьому випадку є нагрівачем (через нього тече електричний струм) і елементом, який створює теплове поле для виникнення і завершення процесу утворення карбиду кремнію з шихти 2. У печі для графітації завантажені виробу також називають kernом 4, але функції його абсолютно інші, чим в карборундовій. У тому ж об'ємі, де виділяється тепло за рахунок протікаючого струму, протікає і основний процес - графітація.



а - карборундової; б – для графітування; 1 - kern; 2 - шихта; 3 - тепла ізоляція; 4 - робочий об'єм (кern)

Рисунок 2.15 – Схематичні поперечні розрізи електричних однофазних печей опору

Піч Ачесона має великі недоліки, обумовлені в основному періодичністю її дії. Це - низький к.к.д. і мала продуктивність із-за тривалого процесу графітації простоїв при охолодженні, розвантаженні і завантаженні. Із-за малої продуктивності однієї печі вимагається установка великої кількості печей, спорудження для них великій площі будівлі, довгі магістралі струмопідводящих шин. Крім того, потрібні величезні кількості допоміжних матеріалів - теплоізоляційної шихти і пересипки. Нині в промисловості використовуються дві характерні конструкції печей графітації: нормальні (прямі) або, як їх іноді називають, печі Ачесона і П-образні печі. На рис. 2.16 приведені схеми цих печей. Нормальні печі набули найбільшого поширення; вони працюють як на змінному, так і на постійному струмі, а П-образні печі застосовуються лише на потужних установках, що працюють на постійному струмі.

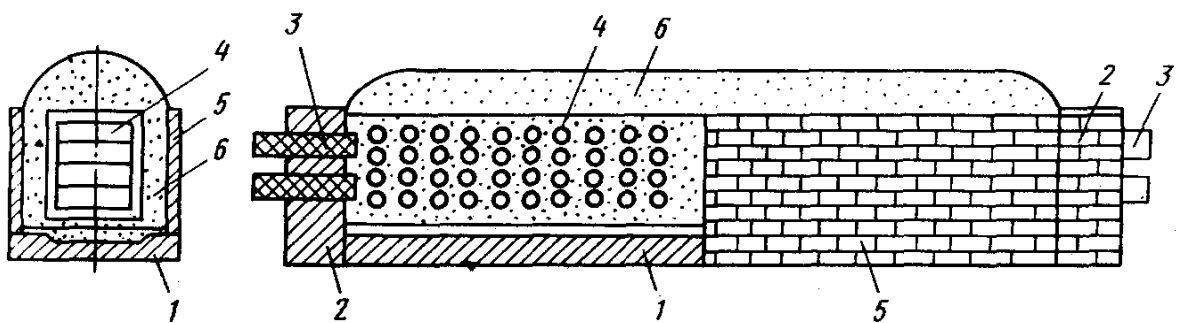


а - П-образна піч; б - нормальна піч (Ачесона); 1 - струмопідводящий електрод; 2 - торцева стіна; 3 - теплоізоляційна шихта; 4 - роз'єднувальна стінка; 5 - електроди; 6 - сполучний провідник; 7 – пересипка

Рисунок 2.16 – Схеми основних типів печей для графітації

На рис. 2.17 показана конструкція нормальної прямої печі для графітації. Піч має міцну основу у формі прямокутного корита 1 і дві торцеві стінки 2. У торцевих стінках створені отвори для укладання струмопідводящих електродних пакетів 3, до яких підводиться від потужних джерел електричний струм. В основу печі (корито) набивають спеціальні подину, що складається з суміші порошкоподібних вуглецевих матеріалів і піску. На підготовлену подину завантажують вироби (наприклад, електроди) 4, що піддаються графітації. Бічні стінки 5 служать для того, щоб утримати завантаження печі. Ці стінки - розбірні, їх кожену кампанію збирають і розбирають. Будують також печі, в яких ці стінки нерозбірні або розбирається одна стінка для зручності обслуговування печі при розвантаженні і завантаженні. Розміри печей для графітації залежать від величини завантаження, а також від геометричних розмірів виробів, що графітують. Наприклад, при графітації електродів ширину печі визначає довжина електроду, який графітують, оскільки він укладається перпендикулярно до осі печі. Нині виробляються електроди завдовжки 1700мм, а іноді до 2000мм. Отже, ширина печі дорівнює сумі довжини електроду, товщини шару

теплової ізоляції, розміри якої складають 500 - 700мм (на сторону), і товщини шунтуючих шарів і бічних стінок. При графітації конструкційного графіту і щіток для електричних машин - малотоннажної продукції, невеликих розмірів, допускаються форсовані режими графітації. Зазвичай для графітації цих матеріалів застосовуються печі малих потужностей, переріз керна в яких складає від 0,3 до 1,0м².

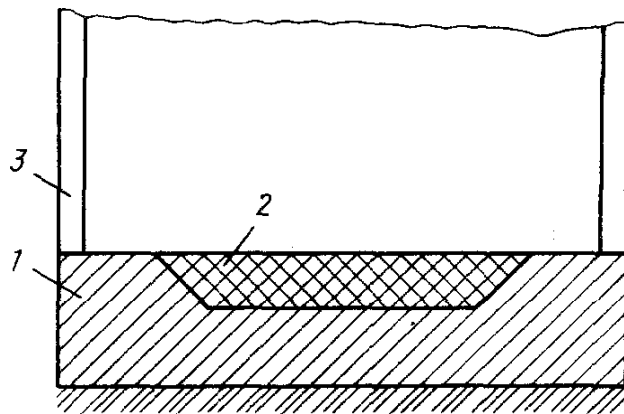


1 - подина; 2 - торцева стінка; 3 - струмопідводящі електроди; 4 - заготівлі; 5 - бічні стінки; 6 - теплоізоляційна шихта

Рисунок 2.17 – Піч для графітації нормальна пряма

Важче визначити оптимальну довжину печі. Нині застосовуються печі завдовжки від 4 до 20м, що живляться змінним струмом, і до 40м - постійним струмом. Довші печі при тій же потужності трансформатора економічніші, оскільки подовження керна призводить до підвищення теплового і електричного к.к.д. і, як наслідок, до збільшення продуктивності і зниження питомої витрати електроенергії. Із збільшенням довжини керна збільшується активний опір, що призводить до тих же результатів. Проте із збільшенням довжини печі зростає індуктивний опір (для печей, що працюють на змінному струмі), що знижує ефект, отриманий від збільшення омичного опору. Чим довша піч, тим більшою мірою зростає індуктивний опір, і на дуже довгих печах вплив індуктивного опору стає настільки значним, що різко знижуються усі техніко-економічні показники, і експлуатація таких печей стає, не вигідною. У промисловій практиці печі для графітації довше 20м (по керну) не будують.

Подина. На рис. 2.18 приведений розріз печі по подині. Шамотова основа має ночноподібну форму, яке набивається сумішшю з піску і вуглецевого матеріалу. Висота набійки біля 300мм. Цільове призначення набійки полягає в оберіганні шамотної основи від дії високих температур. Для будівництва печей застосовується шамотовий вогнетрив, але в промисловій практиці зустрічаються печі, побудовані з вогнетривкого бетону.



1-подина; 2 - набійка подини; 3 - бічна стіна печі

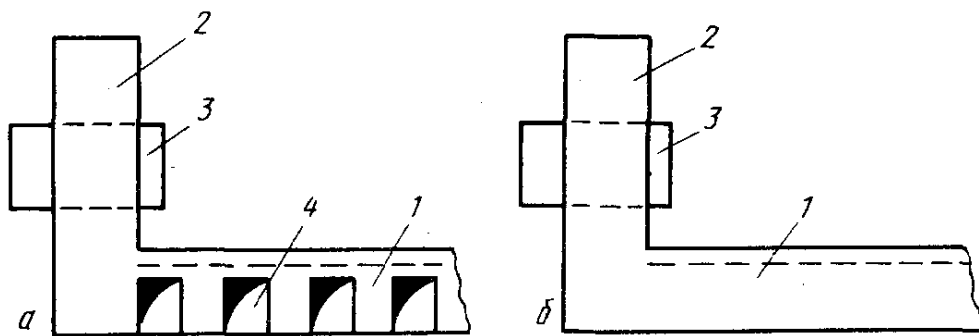
Рисунок 2.18 – Подина нормальної прямої печі (розріз)

Основні вимоги пред'являються до набойної маси, полягають в тому, щоб вона мала високі тепло- і електроізоляційні властивості і не плавилася при високих температурах. Пісок, який входить до складу маси, плавиться біля 1700°C, отже, він не задовольняє одній з вимог. Але увесь сенс комбінації піску з вуглецем полягає в тому, що при нагріванні цієї суміші до 1500 - 1600°C утворюється карбід кремнію, який не плавиться і не розкладається до 2300°C. Разом з карбідом кремнію, що утворюється, може вийти сілоксикон (з'єднання кремнію, вуглецю, кисню) - вогнестійка речовина ясно-салатового кольору, яка також успішно служить в умовах експлуатації подини.

При дуже високих температурах (вище 2200°C) можливе заграфітування подини - розкладання карбїду кремнію з утворенням вуглецю. В цьому випадку набійка різко втрачає свої ізоляційні властивості: сильно зростає її електропровідність, що супроводжується витоком струму в подину, а головне - подина руйнується. Тому при експлуатації печі мають бути створені такі умови, щоб температура в

набійці не перевищувала 2000°C. Хід процесу графітації багато в чому залежить від стану подини, тому перед кожною кампанією печі проводять строгу перевірку подини і усувають виявлені дефекти.

Подини будують двох видів: охолоджувані і неохолоджувані (рис. 2.19). Неохолоджувані подини викладають суцільним масивом на фундаментній основі. Нині їх майже не будують, лише іноді - на печах малої потужності і продуктивності. Печі з охолоджуваними подинами будують двох видів: з природним і примусовим охолодженням. У печах з природним охолодженням подини охолодження здійснюється повітрям, що протікає через спеціальні канали споруджені під подиною (рис. 2.19, а). Канали розташовуються упоперек печі.



а - охолоджувана; б - неохолоджувана; 1 - подина; 2 - торцева стінка печі; 3 - струмопідводящий електрод; 4 - канал для охолодження

Рисунок 2.19 – Подини печей для графітації

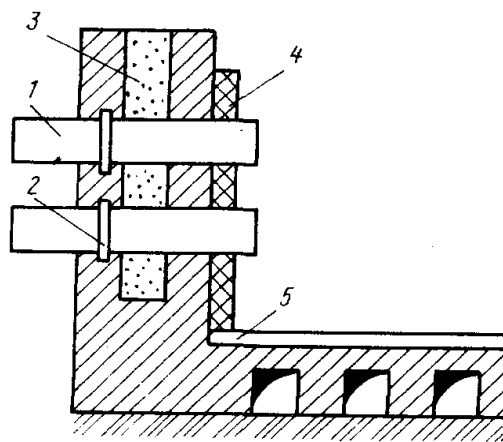
Для того, щоб посилити теплообмін, необхідно збільшити швидкість руху повітря, що протікає через канали, що досягається за рахунок створення нахилу каналу від одного краю печі до іншого. Площа охолодження, що охоплюється каналами, складає близько 40% від площі череня печі для графітації. Печі з примусовим охолодженням подин, що працюють на змінному струмі, зустрічаються рідко, оскільки простіше і дешевше в експлуатації печі з природним охолодженням подини.

Торцеві стінки. Торцеві стінки - дуже важливі елементи печі для графітації і найвразливіші її частини. Стінки мають бути легкими, міцними і надійними в експлуатації. У торцеві стінки закладені струмоопідводящі електродні пакети, а самі стінки споруджені з

шамотного вогнетрива або з вогнетривкого бетону. Товщина стінки 800 - 1000мм залежно від зусиль розпирання, що створюються в печі, числа і розмірів струмопідводящих електродів.

Найбільш відповідальною ділянкою є контакт електроду із стінкою. При недостатній герметизації цієї ділянки поверхні електродів згорають, а в щілини, що утворилися, безперервним потоком поступає повітря, інтенсифікуючи процес згорання електродів. Ремонт торцевої стінки, що полягає в заміні струмопідводящих електродів, дуже дорогий і вимагає тривалої зупинки печі. Тому потрібна герметичність електродного пакету.

На рис. 2.20 приведено два способи герметизації: або за допомогою спеціальних герметизуючих "сальників" 2, або шляхом засипки вільного простору в середині кладки порошкоподібним графітом. Шар графіту перешкоджає прониканню повітря, а якщо навіть припустити, що гаряче повітря все ж проникне, то окислюватиметься раніше порошкоподібний графіт.



1 - електрод; 2 - сальникове ущільнення; 3 - графітовий порошок; 4 - вугільна плита; 5 - набійка подини

Рисунок 2.20 – Закладення струмопідводящих електродів в торцевій стінці

Готовий (обпалений) блок встановлюється в спеціальному отворі торцевої стінки. Для оберігання внутрішньої поверхні торцевої стіни від дії високих температур вона захищена вугільними плитами завтовшки

80 - 100мм (див. рис. 2.20). Цей шар струмопровідний, це необхідно враховувати при розрахунках і експлуатації печей.

Бічні стінки. Бічні стінки виконують менш відповідальні функції, чим торцеві. Головне їх завдання полягає в збереженні об'єму завантажених виробів і допоміжних матеріалів. У промисловій практиці можна зустріти печі, у яких бічні стінки мають примусове охолодження повітрям. Це практикується у тому випадку, коли ширина печі невелика і шар теплоізоляційної шихти занадто малий. Такі конструкції печей нерациональні, вони дорогі в споруді і експлуатації.

При будівництві торцевих і бічних стін слід уникати застосування залізобетону і сталевих конструкцій, оскільки сталеві конструкції збільшують індуктивність контура печі і витрату електроенергії.

Електрична енергія підводиться до робочого об'єму печі для графітації (кern) за допомогою електродів. Струмopідводящі електроди, закладені в торцеву стінку, називають електродним пакетом. Сила струму в сучасних графітованих печах досягає декількох десятків тисяч ампер, електродний пакет має бути складений з такого числа електродів, щоб загальний їх переріз задовольняв вимогам, що пред'являються до електричних провідників по допустимій щільності струму.

Як струмпідводящі електроди використовуються графітовані електроди. Вони мають високу електропровідність і допускають високу щільність струму (до $12\text{A}/\text{cm}^2$) в умовах печі для графітації. Тому переріз таких електродів може бути прийнятий невеликим. Це дуже важливо, оскільки чим менше переріз електродів, тим більше легкою може бути конструкція торцевої стінки. Графітовані електроди легко обробляються і з великою точністю, що забезпечує високу якість контакту з металевими провідниками, а отже, знижують втрати в контактних з'єднаннях і збільшуються терміни служби.

При визначенні оптимального перерізу електродів слід мати на увазі, що із зменшенням перерізу електродів зростають електричні втрати.

2.8.3. Режими графітації

Завантаження печі складається з ряду послідовних операцій: підготовки подину, укладання виробів, завантаження пересипки і теплоізоляційної шихти.

Щоб уникнути теплових втрат і витоку струму через подину, перед кожною кампанією її контролюють і відновлюють. Якщо виявлено, що заграфіченність подину проникла глибоко і ізоляційні властивості її майже втрачені, її видаляють і набивають нову подину.

В середині печі, між струмопідводящими електродами, укладають вироби, призначені для графітування. Їх укладають перпендикулярно осі печі одне на інше на пересипку, насипану рівним шаром на подину. Перший ряд укладають на відстані 250-300мм від кінців струмопідводящих електродів. Відстань між кожним рядом укладених виробів повинна складати 20% від діаметру виробу, що графітується. Проміжки між рядами заповнюють пересипкою. Невеликим шаром пересипки зоповнюють увесь укладений kern.

Для зручності і більшої точності укладання виробів користуються дерев'яними шаблонами, які встановлюють між вертикальними рядами (рис. 2.21). З боків керна, що укладається, встановлюють металеві щити. Після того, як вироби укладені, простір між рядами і металевими щитами заповнюють пересипкою. Простір між металевими щитами і бічними стінками печі заповнюють теплоізоляційною шихтою. Після цього видаляють шаблони і щити, а згори завантаженого керна виробів насипають шар теплоізоляційної шихти. Одночасно збирають бічні стіни.

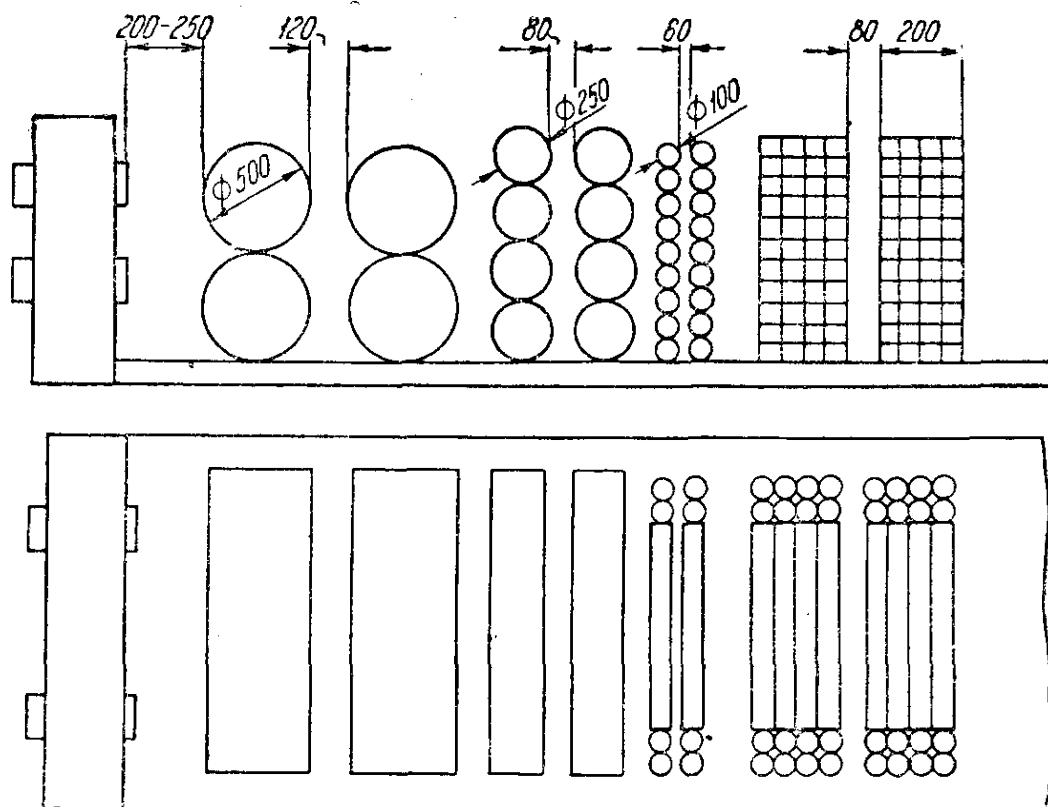


Рисунок 2.21 – Схема укладання електродів в піч

У печах регульованого опору можливе графітування тільки пластин невеликого розміру, наприклад щіткових блоків. Вироби укладають між струмопідводящими електродами щільно одне до іншого широкою площиною. Пересипка не застосовується. Як теплова ізоляція застосовують сажу, якою укривають kern з усіх боків.

До допоміжних матеріалів відносяться: пересипка, теплоізоляційні матеріали і шихта для набивання подини.

Як пересипка застосовують кокс. При графітуванні електродів використовують ливарний кокс.

При графітуванні щіток або спеціальних матеріалів застосовують малозольний кокс з метою запобігання утворенню на виробках карборунда і забруднення зольними домішками коксу матеріалів, що піддаються термічній обробці.

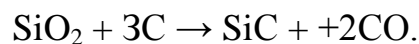
Гранулометричний склад пересипного матеріалу різний. При графітуванні великих електродів максимальна величина шматків досягає 30мм. При графітуванні дрібних виробів максимальне зерно знижується до 6-10мм. Бажано, щоб усі зерна по своїх розмірах були близькі. Для

електричного режиму печі дуже важливо мати постійність гранулометричного складу пересипки.

Як теплоізоляційна шихта найчастіше застосовують суміш коксової дрібниці, піску і деревної тирси. Співвідношення цих матеріалів за об'ємом рівне 2:2:1. Суміш повинна добре перемішуватися. Теплопровідність такої шихти рівна $0,15 \text{ кал/см}^2$ і близька до теплопровідності азбесту. Насипна вага шихти $800\text{-}900 \text{ кг/м}^3$.

Як теплова ізоляція застосовують тонкоподрібнений кокс, який по теплопровідності близький до теплоізоляційної суміші. Чим дрібніше кокс, тим менше його теплопровідність. Іноді для цих цілей застосовують сажу. Але це дуже дорогий матеріал. Застосування сажі і дрібного коксу погіршує умови роботи по завантаженню і розвантаженню печей.

Шихту для подини готують з суміші піску і коксової дрібниці. Не можна допускати надлишку коксу, тому що провідність подини може зрости, але не можна допускати і надлишку піску, бо це призведе до швидкого виходу з ладу подини в результаті плавлення надлишкового піску. Шихту складають по стехіометричній формулі:



Гранична температура, при якій повинен закінчуватися процес графітації, практично коливається в межах $2300\text{-}3000^\circ\text{C}$. Менш ясна проблема швидкості підйому температури. Швидкість нагрівання обмежується, з одного боку, прагненням отримати щільніші вироби, а з іншої - не допустити утворення тріщин. Ці вимоги знаходяться в протиріччі з теплотехнікою процесу і встановленим електротехнічним устаткуванням. З цієї точки зору найбільш ефективним є швидкий процес нагрівання. Всяке уповільнення знижує граничну температуру і збільшує витрату електроенергії.

Таблиця 2.4 – Вживана сировина і матеріали.

Найменування матеріалу	Технічні вимоги	Призначення
Горішок коксівний (марок КО 1, КО 2, КО 3.)	Масова доля загальної вологи марок КО 1, КО 2, КО 3, не більше, % - 20,0 Зольність марки КО 1, не більше, % - 11,0 Зольність марки КО 2, не більше, % - 13,0 Зольність марки КО 3, не більше, % - 15,0 Зміст шматків розміром менше 10 мм марки КО 1, не більше, % - 9,0 Зміст шматків розміром менше 10 мм марки КО 2, не більше, % - 12,0 Зміст шматків розміром менше 10 мм марки КО 3, не більше, % - 15,0 Зміст шматків розміром більше 25 мм марки КО 1, КО 2, КО 3, не більше, % - 10,0	Керновая пересыпка
Дрібниця коксівна (марок МК 1, МК 2, МК 3)	Масова доля загальної вологи марок МК 1, МК 2, не більш, % - 22,0 Масова доля загальної вологи марки МК 3, не більше, % - 24,0 Зольність марки МК 1 не більше, % - 13,0 Зольність марки МК 2, не більше, % - 16,0 Зольність марки МК 3, не більше, % - 18,0 Зміст шматків розміром більш 10 мм марок МК 1, МК 2, не більше, % - 8,0 Зміст шматків розміром більш 10 мм марки МК 3, не більше, % - 6,0	Компонент шихти теплоізоляційної
Тирса дерев'яна	Відсутність сторонніх предметів (сміття, тріски)	Компонент шихти теплоізоляційної
Пісок річковий	Відсутність сторонніх предметів	Компонент шихти теплоізоляційної
Шихта оборотна	Відсутність шматків, що спеклися, бою цеглини, сміття	Компонент шихти теплоізоляційної
Кокс графітований	Відсутність шматків, що спеклися, бою цеглини, сміття	Кернова пересыпка
Дерев'яні щити	Відсутність сторонніх предметів	Теплоізоляційні захисні шари
Тирса дерев'яна	Відсутність сторонніх предметів	Теплоізоляційні захисні шари

Критичний інтервал температур, в якому протікають найбільш важливі процеси, що супроводжуються усадкою, 1300-2100°C. Деякі

фахівці рекомендують цей інтервал проходити повільно, з швидкістю близько 30°/години. Якщо цей інтервал температур пройдений з більшою швидкістю, то усадка у виробках різко знижується, а отже, знижується щільність і механічні властивості. Нижче і вище вказаних меж температур швидкості можуть бути значно збільшені.

Основна причина утворення тріщин при графітації полягає в нерівномірному нагріванні виробу по довжині і перерізу. В результаті створюється величезна напруга, що розриває виріб.

Розглянемо це явище на прикладі графітування електродів. Нагрівання електродів в печі починається з поверхні і поступово поширюється до центру. Це пояснюється наступним: kern печі складається з послідовно сполучених опорів пересипки з високим опором і електродів з відносно низьким опором.

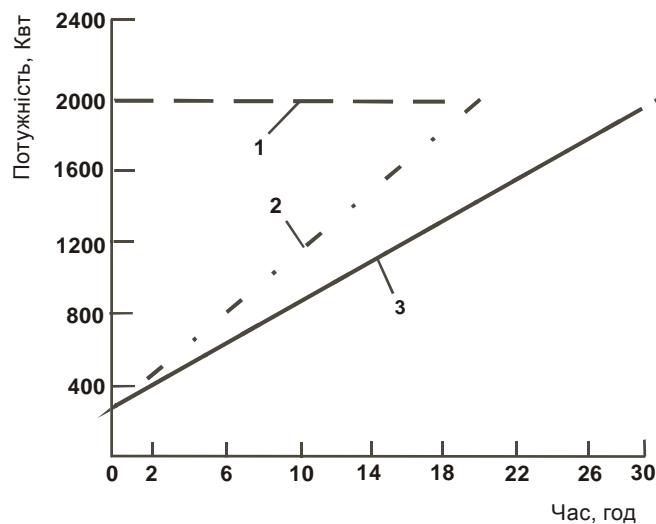
При однаковому струмі, що протікає через піч, кількість тепла, що виділяється, в завантаженні пропорційно опорю. Оскільки опір пересипки складає в середньому 98%, отже, і кількість тепла, що виділилося в пересипці, відповідає цій же величині. Внаслідок досить низької теплопровідності коксових електродів при швидкому підйомі температури в печі відбуватимуться значні перепади температур на периферії і в центрі електроду, що може стати причиною його руйнування.

У печі для графітації унеможливлено ведення режиму графітування по виміру температури в оброблюваному виробі. У практиці процес графітування визначається графіком потужності, що підводиться до печі. Цей метод заснований на тому, що температура в kernі знаходиться в прямій залежності від кількості енергії, введеної в піч. Кількість енергії, споживана піччю, також не дає ясного уявлення про швидкість підйому температури в печі. Проте чим коротше час, за який введена задана кількість енергії, тим різкіше під'їм температури і тим більше високі температури зможуть бути досягнуті в печі. При уповільненому режимі введення енергії в піч спостерігаються зворотні явища.

Незважаючи на вказані недоліки ведення режиму по приладах електровимірювань, в промисловій практиці цей метод особливо широко

застосовується, бо усі інші методи страждають ще більшими недоліками. Графік потужності встановлюють експериментально, в основі його лежить отримання виробів високої якості, великий вихід придатного і відносно невеликі витрати електроенергії.

На рис. 2.22 приведені зразкові графіки потужності при графітуванні виробів різних розмірів. Показана тільки ліва керована частина графіків. Графік застосовують для графітування дрібних виробів. В цьому випадку піч підключають на максимальну напругу і з трансформатора знімають максимум потужності. Процес протікає досить швидко. Це дуже економічний графік, при якому різко знижуються теплові втрати і забезпечується низька витрата електроенергії.



1 - для дрібних виробів; 2 - для середніх виробів; 3 - для великих виробів

Рисунок 2.22 - Криві потужності при графітуванні різних виробів

Графік 3 застосовується для великих виробів. Він характеризується великим розтягненням і невеликою початковою потужністю. Такий режим графітування зв'язаний з великою витратою електроенергії і зниженням продуктивності. Графік 2 займає проміжне місце і служить для графітування виробів середнього розміру.

Одне з найважливіших завдань укладання керна полягає в тому, щоб добитися рівномірного розподілу температур по перерізу і довжині керна. Досліди показують, що при невдалому укладанні керна різниця температур в межах 300 - 400°C в різних ділянках його зберігається на всьому протязі кампанії, незважаючи на її тривалість. Проте викласти

кern настільки однорідно, щоб забезпечити рівномірну температуру за усім обсягом, практично неможливо. Тому в практиці вимушені зважати на ці обставини і організовувати режим графітування так, щоб мінімальні температури знаходилися в межах, що забезпечують отримання графіту необхідної якості.

На рис. 2.23 зображена топограма розподілу температур по перерізу печі, отриманих при балансових випробуваннях. Для різних кампаній розподіл температур в керні різний. В деяких випадках різниця досягає 1000°C . Основна причина такого розбігу температур полягає в неоднорідності укладання керна. До кінця кампанії температура дещо вирівнюється, але вона ніколи не досягає однакового значення. Найбільш низькі температури спостерігаються у верхній частині печі, що пояснюється великим електричним опором верхніх шарів керна. Найменшого опору завжди виділятиметься велика потужність.

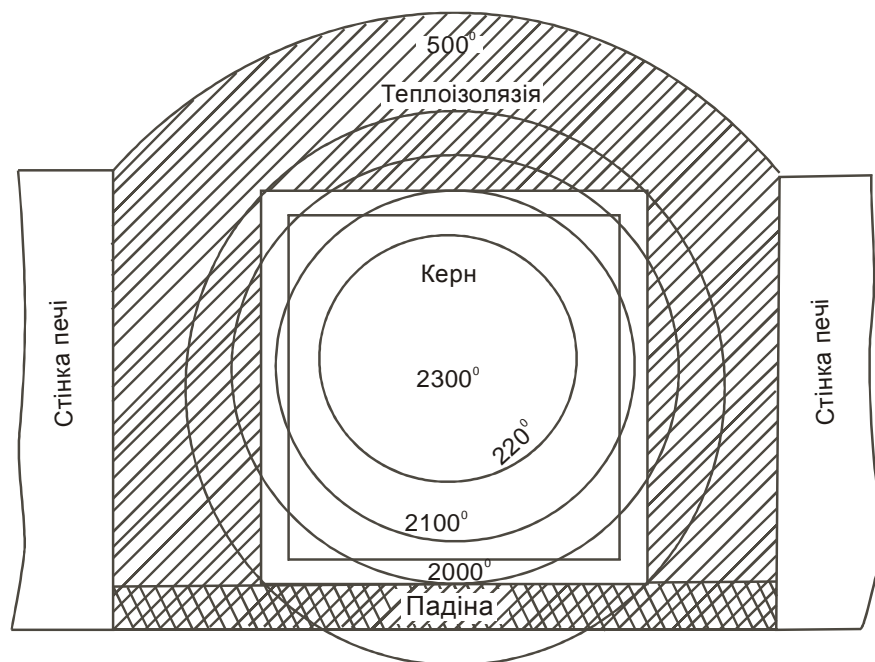


Рисунок 2.23 - Топограма розподілу температур в печі для графітації

Отримання однакових температур по усьому перерізу і по усій довжині керна можливо тільки за умови виділення в кожній одиниці об'єму керна однієї і тієї ж кількості енергії. Для цього потрібний рівномірний по усьому перерізу керна розподіл струму і однаковий по довжині печі опір. Добитися рівномірного розподілу струму по перерізу

керна дуже складно. При цьому необхідно враховувати, окрім самих властивостей матеріалів, можливі коливання початкових температур, тисків в нижніх і верхніх шарах, електродинамічний ефект взаємодії струму печі із струмом в зворотних шинах, явище скін-ефекту і тому подібне.

Керн печі має явно виражену властивість наростаючого ефекту. Будь-яка нерівномірність укладання керна, незначна в холодному стані, неминуче розростається в значній нерівномірності розподілу струму при високих температурах. Це пояснюється негативним температурним коефіцієнтом опору вуглецевих матеріалів і тим, що по лінії найменшого опору завжди виділятиметься велика потужність.

2.9 Контрольні питання до розділу 2

1. Основні технологічні операції виробництва електродної продукції.
2. Підготовка кам'яновугільного пека.
3. Призначення операції прожарення сухої маси.
4. Підготовка сортових фракцій коксу.
5. Приготування електродної маси.
6. Литне пресування вуглецевих заготівель.
7. Механізм пресування в прессформу.
8. Зусилля пресування, розподіл тиску в заготівлі.
9. Вплив температури на умови пресування.
10. Призначення випалення заготівель.
11. Типи печей випалення, їх порівняльні характеристики.
12. Принципи роботи обпалювальних печей.
13. Завантаження заготівель в піч випалення.
14. Склад і призначення засипки при випаленні.
15. Призначення рідкофазного ущільнення.
16. Кінетичні умови рідкофазного ущільнення.
17. Призначення процесу графітації.
18. Конструктивні схеми печей графітації.
19. Температурне поле в процесі графітації.

3 ВУГЛЕЦЕВІ ВОЛОКНИСТІ МАТЕРІАЛИ

3.1 Класифікація вуглецевих волокон

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

При низьких температурах відбувається часткове, потім глибше збагачення продукту вуглецем і формується карбонізованне в більшій або меншій мірі ВВ. При подальшому підвищенні температури у ряді випадків відбувається кристалізація і настає фаза графіту. Відповідно до цього ВВ підрозділяють на три класи:

- 1) частково карбонізованне (обвуглювання, піроліз), температура термічної обробки (ТТО) до 500°C, вміст вуглецю (С) до 90 мас. %;
- 2) карбонізованне, ТТО 800 - 1500°C, вміст С 91-98 мас. %;
- 3) графітовані, ТТО вище 1500°C, вміст С > 99 мас. %.

При такій класифікації усі волокнисті вуглецеві матеріали можна розділити на дві великі групи: вугільні і графітовані, або низько- і високотемпературні.

Оскільки перехід від однієї групи до іншої зазвичай не стрибкоподібний, таке розмежування іноді буває умовним і недостатньо чітким. До того ж продукти, що формуються при низьких ТТО, являються пірополімерами і не містять елементарного вуглецю, який присутній в них у складі органічних сполук.

При одній і тій же кінцевій ТТО ВВ можуть істотно розрізнятися по структурній впорядкованості і усьому комплексу властивостей. Відомо, що отримані на ранніх етапах розробки ВВ не містили у своєму складі значних кількостей інших елементів, окрім характерних для звичайного вугілля - вуглецю, водню і кисню. Відмінності ж між матеріалами в усьому асортименті ВВ забезпечувалися головним чином за рахунок вибору кінцевих ТТО, і цільові продукти в цьому випадку розрізнялися співвідношенням згаданих хімічних елементів, а

класифікація за цими двома ознаками задовільно охоплювала відомі різновиди матеріалів.

У міру розвитку досліджень і технології виробництва були отримані і виділилися в окрему групу дуже важливі для сучасної техніки більш високоміцні і високомодульні ВВ, і була використана їх класифікація, заснована на фізико-механічних властивостях (таблиця. 3.1).

Таблиця 3.1 - Класифікація вуглецевих волокон, заснована на фізико-механічних властивостях

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

Останніми роками знайшла застосування класифікація ВВ, заснована на відмінностях в областях їх використання, зокрема для конструкцій, теплозахисту, матеріалів з регульованими електрофізичними і фізико-хімічними властивостями (сорбенти, носії каталізаторів, фільтри та ін.).

3.2 Отримання вуглецевих волокон на основі поліакрилонітрильного волокна

Нині поліакрилонітрильні волокна (ПАН -волокна) є основним видом сировини, вживаної для отримання вуглецевих волокнистих матеріалів. З них виготовляють високоміцні високомодульні вуглецеві волокна.

Серед різних видів карболанцюгових волокон найбільш широке застосування отримали волокна, що виробляються з сополімерів акрилонітрилу. Сополімери, що містять до 15% другого компонента, за своїми основними показниками (розчинності, термостійкості) практично

не відрізняються від чистого поліакрилонітрилу. Молекулярна маса полімерів і сополімерів, використовуваних для отримання волокон, складає 40000 - 60000.

Таким чином, поліакрилонітрил, використовуваний для отримання волокна, що служить сировиною у виробництві вуглецевих волокон, не є в строгому сенсі поліакрилонітрильним полімером. Це звичайно потрійний сополімер, що містить у своєму складі метилакрилат і близько 1% ітаконової кислоти.

Перший завод поліакрилонітрильного волокна був пущений в 1950р. у США, дещо пізніше подібні підприємства були побудовані у ФРН і у Великобританії. ПАН випускають по різних технологіях, з різними властивостями і фірмовими назвами. Найбільш відомими фірмовими назвами цих волокон є: "Орлон" і "Акрилон" (США), спеціальне акрилове волокно (САВ) "Куртель", що виготовляється фірмою "Куртолдз" (Великобританія), "Дралон" (ФРН) "Кашмилон" (Японія). Вітчизняна промисловість випускає це волокно під фірмовою назвою "Нітрон".

Поліакрилонітрил не плавиться без розкладання, тому волокно з нього може бути отримане тільки методом формування з розчинів. Технологічний процес складається з наступних стадій:

- отримання прядильного розчину і підготовка його до формування;
- формування волокон;
- фінішна обробка волокна (витягування, термофіксація та ін.).

Існують два основні методи отримання прядильного розчину. По першому методу - акрилонітрил полімеризують в розчинниках, де отриманий полімер утворює прядильний розчин. По другому методу - прядильний розчин готують розчиненням полімеру. Для приготування прядильних розчинів безпосередньо в процесі синтезу сополімерів і розчиненням поліакрилонітрилу як розчинники застосовують водні розчини роданіду натрію і диметилформамід.

Текстильна промисловість СНД розробила ПАН-волокна для стрічкових наповнювачів (уточна нитка 13,5 текс і основна з підкрученням 33 текс) прядінням у ванну з водним розчином

диметилформаміду (підприємства Твері, Кустанаю, Рудного). Для джгутових наповнювачів прядіння з використанням сольової ванни - водний розчин роданіду натрію (підприємства Саратова і Лисоковська).

На технологічні параметри процесу отримання вуглецевого волокна і на його властивості визначальний вплив чинять структура і властивості початкового ПАН-волокна. У патентній літературі відзначаються такі важливі чинники, як умови отримання полімеру, його хімічний склад (наявність і вид сомономеру), умови формування, витягу і термообробки волокна, зміст в готовому волокні розчинника, ткання волокна, добавки, що вводяться у волокно і ін. Особлива увага приділяється міцності волокна і величині екзотермічного ефекту при нагріві волокна на повітрі.

Необхідність підвищення міри орієнтації і, відповідно, міцності початкового волокна визначається тим, що його структура як би грає роль матриці, в якій протікає процес структуроутворення при отриманні вуглецевого волокна, тобто фізико-механічні показники вуглецевого волокна безпосередньо залежать від властивостей початкового волокна.

Витяг початкового волокна не має бути максимальним, оскільки в цьому випадку у волокні виникають дефекти (перенапружені ділянки структури).

Як показали дослідження, на властивості вуглецевого волокна великий вплив чинять забруднення ПАН-волокна, причому більшість чужорідних часток знаходяться на його поверхні. В результаті вигорання чужорідних включень під час тієї, що карбонізує на поверхні вуглецевого волокна виникають тріщини, що різко знижують його міцність.

Однією з переваг ПАН-волокон є великий вихід вуглецю (близько 40% від маси полімеру). Завдяки особливостям будови полімеру і його проміжним перехідним структурам високоміцні вуглецеві волокна вдається отримати порівняно простим способом.

Недоліком цього способу є виділення синільної кислоти в процесі переробки ПАН-волокна і вища, в порівнянні з гідратцеллюлозними волокнами, вартість.

Деякий час зростання виробництва вуглецевих волокон стримувалося конкуренцією борного волокна, що має вищу жорсткість, що дозволяло досить широко використовувати його в авіації. Проте з отриманням вуглецевих волокон з вищими міцністними показниками ВВ вийшли на перше місце, повністю витіснивши борні волокна з полімерних композитів.

За кордоном виробляються в основному два типи вуглецевого волокна з ПАН-волокон: високоміцне і високомодульне. Високоміцне, процес отримання якого закінчується на стадії карбонізації, має міцність 3,0 - 6,0ГПа і модуль пружності 200 - 300ГПа. При графітації високоміцного волокна зростає модуль і зменшується міцність. Отримане волокно, назване високомодульним, має міцність 2,5 - 3,0ГПа і модуль пружності 350 - 600ГПа.

Процес отримання вуглецевих волокнистих матеріалів складається з трьох стадій: окислення, карбонізації і графітації. Властивості матеріалів, отриманих на проміжних стадіях, чинять великий вплив на фізико-механічні показники кінцевого продукту і тому тісно пов'язані між собою. Матеріали, отримані на кожній із стадій технологічного процесу, мають цінні технічні властивості і можуть бути самостійними продуктами виробництва. Це відноситься до окисленого, карбонізованому і графітованому матеріалам.

Хімічним процесам перетворення лінійних макромолекул ПАН в графітоподібні структури присвячено безліч робіт. Проте запропоновані до теперішнього часу схеми відображають лише більш менш вірогідні шляхи реалізації цього процесу, складність якого визначається одночасним протіканням ряду хімічних перетворень (деструкція полімеру, утворення систем полісопряжень, міжмолекулярне зшивання та ін.), що відрізняються по температурних коефіцієнтах, летючих продуктів, що супроводжуються виділенням, і що призводять кінець кінцем до утворення графітоподібних базисних площин, укладених в турбостратную структуру.

Незважаючи на наявність суперечливих думок з питання хімізму реакцій піролізу ПАН, можна з достатньою упевненістю припустити, що цей процес проходить через дві наступні стадії.

Перша стадія - утворення послідовності гетероциклів, що конденсують, сполучених незацикленними ланками, - реалізується на початковій стадії піролізу ПАН, яку, як правило, проводять у присутності кисню і тому називають окисненням. Окиснення - необхідна і важлива стадія технологічного процесу отримання вуглецевого волокна. Попереднє окиснення полегшує наступне дегідрування ПАН і виникнення передструктури, що забезпечує утворення оптимальної структури вуглецю і механічних властивостей вуглецевого волокна.

Оскільки стадія окиснення ПАН-волокна пов'язана з його нагрівом до 150 - 300°C, релаксаційні процеси, що призводять в цих умовах до подовження або усадки волокна, можуть зіграти важливу роль у формуванні властивостей ВВ. Зокрема, для запобігання разорієнтації ПАН-волокна його окиснення проводять, намотуючи волокно на жорстке пакування або під натягненням. Отримане при окисненні волокно внаслідок систем полісопряжень, що виникають в полімері, має підвищену термостійкість і може бути піддане високотемпературній обробці для перетворення на вуглецеве волокно.

На другій стадії - глибокого піролізу і карбонізації ПАН-волокна (300 - 1000°C) - відбувається видалення гетероатомів і утворення базисних площин. На початковій стадії високотемпературної обробки виділяються кисневмісні речовини. Пізніше, в основному при температурі 600 - 900°C, виділяються азотвмісні з'єднання, переважно у вигляді HCN і NH₃. При температурі вище 700°C починається інтенсивне виділення HCN, яке триває до температури 1000 - 1100°C, хоча невеликі кількості азоту можуть міститися в полімері навіть при температурі понад 1600°C.

Вже при температурі 1000°C відбувається утворення графітоподібних структур. Проте їх кількість в цьому випадку надзвичайно мала. Пакети складаються з 4 - 5 площин, товщина їх не перевищує 12 - 15 Å. При збільшенні температури, починаючи з 1400°C, розміри пакетів ростуть з великою швидкістю, і при температурі 2800°C товщина пакету досягає 60 Å. На цьому рівні для вуглецевих волокон характерні усі особливості турбостратної структури.

Із зростанням температури термообробки відбуваються зміни характеристик волокна. Збільшення щільності і модуля пружності волокна при підвищенні температури відбувається не монотонно, що пов'язано із зміною характеру структуроутворення в ділянці температур 1900°C.

Модуль пружності волокна, заздалегідь карбонізованного до температури 1200 - 1800°C, може бути істотно підвищений додатковою термообробкою при температурі 3000°C протягом 70с. При цьому величина модуля пружності зростає з 200 до 370 ГПа, а міцність волокна залишається постійною.

Міцність вуглецевих волокон характеризується складнішою залежністю від температури термообробки. Так, за даними ранніх робіт, міцність волокон не росте з підвищенням температури обробки до 1400 - 1500°C, а при подальшому підвищенні температури падає.

У зв'язку з цим більшість зарубіжних фірм випускають два типи вуглецевого волокна - високоміцне (температура обробки 1100 - 1500°C) і високомодульне (температура обробки 2500 - 2800°C).

Характеристики волокон, що випускаються, і їх асортимент став відрізнятися головним чином величиною модуля пружності.

Прикладами вуглецевих волокон на основі ПАН-волокна, що поєднують високий модуль з міцністю, можуть служити японське волокно ($\sigma = 5,1$ ГПа, $E = 350$ ГПа) і вітчизняне "Кулон" ($\sigma = 3,5$ ГПа, $E = 500$ ГПа).

Існують різні технологічні схеми отримання ВВ з ПАН-волокна, проте усі вони включають обов'язкове докладення до волокна навантажень, що перешкоджають його усадці. Навантаження не лише перешкоджають усадці, але і здійснюють додаткове подовження волокна, що може істотно відбиватися на його фізико-механічних характеристиках.

Так, фірмою "Файбер Матриєлз" розроблений процес виготовлення високоміцних високомодульних волокон діаметром 4 мкм. Особливість процесу полягає в тому, що ПАН-волокно, отримане за стандартною технологією, додатково витягають в 3 - 4 рази.

На сьогодні найміцнішим з вуглецевих волокон, що випускаються, на основі ПАН-волокна являється волокно марки Т- 1000, розроблене японською фірмою "Торей" (7060МПа).

3.3 Отримання вуглецевих волокон на основі целюлози

Целюлоза є одним з найпоширеніших природних полімерів. Гідратцеллюлоза - одна із структурних модифікацій целюлози, отримувана хімічною переробкою природної целюлози. З гідратцеллюлози складаються віскозні і мідноаміачні волокна, які тому і називають гідратцеллюлозними. Відрізняються вони способом отримання прядильного розчину. Целюлоза має міцні водневі міжмолекулярні зв'язки, розірвати які досить складно. Тому, щоб перетворити целюлозу в розчин, потрібне використання високоактивних хімічних реагентів.

Найбільше застосування знайшли віскозні волокна, що отримуються з природної целюлози по віскозному методу. Віскоза - це розчин ксантогенату целюлози в розбавленому водному розчині NaOH.

Целюлоза разом з ПАН-волокном є основним видом сировини, використовуваним для отримання вуглецевих волокнистих матеріалів. З целюлози виробляються тканини, нитки, джгути, неткані волокнисті матеріали.

Цікавий той факт, що саме целюлоза послужила першим матеріалом для розробки способу отримання волокон з вуглецю - неплавкої і нерозчинної речовини. Цей спосіб підказав уперше Едісоном і Сваном ще в 1880р. Їм вдалося, нагріваючи органічні волокна в певних умовах, не руйнувати їх, а перетворювати на вуглецеві.

В той же час перше штучне волокно теж було отримане з целюлози англійськими хіміками. Уперше його виробництво було здійснене в Швейцарії, потім в Росії - в 1908р. у підмосковному селищі Митищі при активному сприянні Д. Менделєєва. На цьому ж підприємстві, що стало великим науковим центром - "Всесоюзним науково-дослідним інститутом штучного волокна", було отримано з целюлози перше вуглецеве волокно спеціального призначення.

В результаті численних досліджень різних целюлозних ниток встановлено, що найбільш прийнятною є віскозна кордова нитка. Кордові нитки виробляються безперервним способом, де одночасно здійснюється формування, витягування, промивання, сушка і кручення волокна. Кордові нитки мають підвищені міцність, відносно подовження і динамічні властивості. Між віскозними текстильними і кордовими нитками існує структурно-морфологічні відмінності. Поперечний зріз віскозної текстильної нитки неоднорідний і складається з оболонки (зовнішній шар) і ядра (внутрішній шар), що відрізняються по структурі і властивостям. Віскозна кордова нитка однорідніша, на її поперечному зрізі не є видимою істотною різниця між внутрішнім і зовнішнім шарами. Об'ємна неоднорідність волокна небажана із-за різної усадки при карбонізації ВВ, що негативно впливає на властивості. Крім того, високоміцний віскозний корд в порівнянні з іншими гідратцелюлозними волокнами має структуру, для якої характерні дрібнокристалічні надмолекулярні утворення і відносно висока міра орієнтації елементів структури уздовж усього волокна.

У літературі приводяться суперечливі відомості про вплив міцності початкового волокна на властивості ВВ. Бекон і Танг вважають, що міра орієнтації віскозного корду, незважаючи на тяжкі умови карбонізації, визначають орієнтацію елементів структури і, отже, механічні властивості ВВ. Враховуючи деякі заперечення, все ж доводиться визнати існування такого взаємозв'язку, оскільки початкове волокно є деякою матрицею, в якій відбуваються усі процеси переходу від целюлозного волокна до ВВ. Крім того, повинен існувати ефект пам'яті форми.

Що стосується інших волокон на основі целюлози, вони можуть використовуватися для отримання ВВ із специфічними властивостями, необхідними у виробництві матеріалу, що фільтрує, опікових пов'язок і так далі.

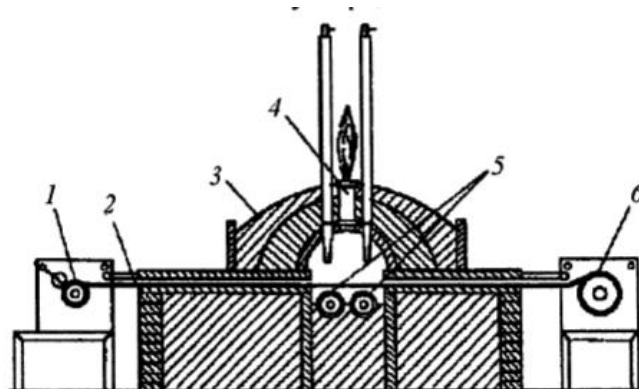
На основі віскозних волокон Американська фірма "Юніон Карбайд" розробила ВВ "Торнел" з міцністю 2,5 - 3,5ГПа і модулем Юнга від 170 до 420ГПа. У лабораторних умовах отримані волокна з модулем Юнга до 700ГПа.

Недоліком високоміцних і високомодульних ВВ з віскози являється їх висока ціна (в середньому 600 доларів за кг). Це пояснюється двома причинами. Перша - низький вихід кінцевого продукту, який складає 10 - 15% від маси початкового віскозного волокна. Друга, істотніша причина, - складний і дорогий процес витягу при графітації. Те, що ВВ з віскози неможливо отримати з високими фізико-механічними властивостями, минувши цю стадію, робить застосування такого волокна обмеженим.

Ширше використання знайшли волокна з віскози середньої міцності як теплозахисні, фрикційні і антифрикційні матеріали.

Вуглеволоконисті матеріали з целюлози випускалися в основному американськими фірмами. Нині по російських розробках їх виробляють Білорусія і Україна.

Карбонізація гідратцеллюлозного волокна. Перша стадія термічної обробки целюлози називається піролізом і відбувається при температурах, що не перевищують 350 - 400°C. На цій стадії протікають основні хімічні реакції, спостерігається невелика втрата маси матеріалу, утворюються передструктури, що беруть участь при вищих температурах в утворенні вуглецевого "скелета". Залишок, отриманий при піролізі, містить 60 - 70% вуглецю. При подальшій термообробці - карбонізації, що відбувається при вищих температурах, що досягають 900 - 1500°C, тривають хімічні процеси, що збагачують залишок вуглецем (рис 3.1).



1 - подаючий барабан; 2 - волокнистий матеріал; 3 - піч; 4 - камера для спалювання летючих домішок; 5 - нагрівачі; 6 - приймальний барабан

Рисунок 3.1 - Схема установки для карбонізації гідратцеллюлозних волокон

Окрім цього при карбонізації змінюється комплекс фізико-механічних властивостей волокна, що особливо важливо на практиці. Піролітичні реакції, що протікають в процесі карбонізації целюлози при температурах вище 400°C, пов'язані з утворенням структурних елементів, що сформувалися до цього моменту, відрізняються великою різноманітністю. Разом з гідроксильними групами, що зберігаються аж до температур термообробки (600°C), можуть бути присутніми також карбонільні групи з ненасиченими вуглець-вуглецевими зв'язками як у складі ароматичних циклів, так і у вигляді лінійних ланцюжків. Оскільки енергії зв'язків в цих структурних елементах і їх реакційна здатність, залежна також від найближчого оточення, істотно розрізняються, то і реакції, що протікають при даних температурах, дуже різноманітні.

На процес карбонізації целюлози, як на сукупність паралельно і послідовно протікаючих хімічних реакцій, великий вплив чинять структура початкового матеріалу, температурно-часовий режим, характер середовища, різні добавки.

Формування впорядкованої структури волокна супроводжується збільшенням його щільності і міцності. Утворення системи гексогональних кілець, що конденсують, обумовлюється різким зростанням температури термообробки, електро- і теплопровідності. До моменту досягнення 900 - 1000°C матеріал, що карбонізується, придбає той цінний комплекс властивостей, який забезпечує широкі перспективи його використання.

Нині ВВ, отримані карбонізацією целюлози, в основному використовуються як теплозахисний матеріал.

Останнім часом виняткового значення набули вуглецеві волокна на основі віскозного джгута, що пройшли спеціальну обробку по активації поверхні. Наприклад, термообробка в середовищі гострої пари. Це призводить до різкого збільшення сумарної поверхні волокна - до 800м²/г. Такий активізований вуглецевий волокнистий матеріал широко застосовується в медицині як аплікації і ентеросорбенти.

3.4 Отримання вуглецевих волокон з пеків і інших високовуглецевих матеріалів

Перші розробки по отриманню вуглецевих волокон з пека були здійснені японськими дослідниками, які і зараз утримують першість на світовому ринку по виробництву вуглецевих волокон з пеків.

Як початкова сировина для отримання вуглецевих волокон можуть застосовуватися як власне пеки, так і продукти термічної обробки лігніну, полівінілхлориду, кубові залишки при перегонці бензил хлориду, хлорбензолу, природні і штучні асфальти, бітуми, продукти хімічного очищення сирової нафти і нафтопродуктів, продукти екстракції кам'яного вугілля ароматичними вуглеводнями.

Перше волокно з пека, назване МР -волоконном, було отримано з використанням полівінілхлориду, який у вигляді порошку піддавався термодеструкції, в результаті якої відбувається дегідрохлорування з глибокими перетвореннями, що призводить до утворення смоли (пека). З пека формувалося волокно, яке піддавалося термообробці для отримання вуглецевого волокна. Причому при термообробці при 400°C утворюється плавкий пек; при термічній обробці при 300°C, у присутності кисню повітря, неплавкий - придатний для карбонізації.

Плавкий пек має хороші волокноутворюючі властивості. Він має чорний колір і є суміш різних з'єднань. Елементний склад пека $C_{63}H_{52}$. При звичайній температурі крихкий, при температурі вище 150°C - розм'якшується, а при температурі вище 200°C - переходить у в'язкотекучий стан. Тому волокна формують при температурі 250 - 290°C продавлюванням через фільтри в шахту, де охолоджується повітрям, і приймається на бобіну. Плав пека дозволяє використовувати великі витяги фільтрів, і отже, отримувати волокно прийнятної діаметру (8..50мкм).

Для переведення в неплавкий стан волокно окислюється в дві стадії - спочатку озоном, а потім киснем повітря. Попереднє окислення озоном сприяє підвищенню міцності волокна і скороченню тривалості окислення повітрям.

Карбонізація окисленого волокна проводиться в середовищі азоту. В процесі карбонізації змінюються хімічний склад, структура і фізико-механічні характеристики волокна. Графітація карбонізованного волокна проводиться під натягненням як при електрообігріві, так і при пропусканні електричного струму через волокно. Кінцева температура графітації 2800°C.

Таким чином, був розроблений процес отримання МР-волокон, що включає наступні стадії: приготування пека, формування волокна, окислення волокна, карбонізацію і графітацію.

МР - волокно має своєрідну структуру, відмінну від структури вуглецевих волокон, отриманих з целюлози і ПАН-волокон. Воно не має характерної фібрлярної структури і по морфології подібно до скляного волокна.

Незважаючи на відносно низькі фізико-механічні характеристики МР -волокон (максимальна міцність - 2,75ГПа, модуль Юнга - 48,6ГПа), дослідження, пов'язані з отриманням МР -волокон, стимулювали проведення робіт по дослідженню інших джерел сировини на основі пека. Увага дослідників, переважно японських, була звернена на нафтовий пек (бітум) і кам'яновугільні смоли.

Пеки відносяться до доступних і дешевих джерел сировини і характеризуються високим вмістом вуглецю. Склад і властивості пеків залежать від їх походження і можуть змінюватися в широких межах. Тому у кожному конкретному випадку умови підготовки і переробки пека у вуглецеве волокно може мати свої особливості.

Розробка процесів отримання вуглецевого волокна з пеків проводиться в основному в Японії і США. Як правило, ці процеси схожі з отриманням МР -волокон і включають наступні основні стадії: отримання початкового пека, його підготовки до формування, формування волокна, надання волокну неплавкості, карбонізації і високотемпературної обробки волокна.

Найбільш складним є процес отримання початкового волокна. Пеки є складною сумішшю ароматичних і аліфатичних з'єднань. Молекулярна вага з'єднань відносно невелика, і тільки частина з них може бути віднесена до олігомерів. З подібних систем можна

сформувати тільки грубе крихке волокно, з якого не можна отримати вуглецеве волокно хорошої якості.

Тому для надання пеку волокноутворюючих властивостей з нього мають бути заздалегідь видалені низькомолекулярні летючі з'єднання, і він має бути підданий термічній обробці для підвищення молекулярної маси.

Волокна з пеків формують зазвичай через розплав. Внаслідок хорошої прядимості і незначної в'язкості швидкості формування волокна досягають 800 - 900м/хв. Температура формування залежить від вмісту вуглецю в печі і може досягати 300 - 330°C. Для зниження температури формування, поліпшення прядимості і інших технологічних цілей в пек перед формуванням можуть бути додані пластифікатори, волокноутворюючі полімери і зтверджуючі агенти.

Сформоване волокно, як правило, відрізняється низькою міцністю і підвищеною крихкістю. Такі властивості природні для волокон з олігомерів, якими по суті і являються пеки. Для підвищення міцності і надання неплавкості сформовані волокна окислюються в газовому або рідкому середовищах. Окисниками служать кисень (повітря), повітря з добавками озону, кисню або хлору, пари нітроароматичних з'єднань (нітробензолу, нітрофенолу, α -нітронафталіну), двоокиси і триокиси сірки, оксиду озону.

Оскільки окислення проводиться при підвищених температурах, для отримання распрядистого волокна його нагрівають з невеликою швидкістю.

Карбонізація волокон також проводиться тривалий час (швидкість нагріву 0,5 - 1,3°C/хв). Проте при вмісті у волокні 95% вуглецю швидкість нагріву може бути підвищена до 10°C/хв. В цьому випадку вихід волокна досягає 85 - 90%. Показники пружності і міцності волокон з пеків можуть бути істотно підвищені при витягуванні в ході термообробки при температурах вище 2500°C.

При карбонізації з твердої фази формування вуглецевих сіток і об'єднання їх в пачки-зародки майбутніх кристалітів ускладнене із-за малої рухливості окремих елементів структури. Тому вуглецеві матеріали характеризуються малим розміром кристалітів, ізотропною,

розвиненою мікро- і перехідною пористістю, а їх кристалічна структура залишається турбостратною до 2800-3000°C. Процес карбонізації характеризується відносно низькими значеннями енергії активації (до 125кДж/моль), що вказує на переважаючу роль поліконденсаційних реакцій вуглеводнями.

У такий спосіб отримують волокна з міцністю 2,6ГПа при модулі пружності більш 600ГПа. Є дані про можливість отримання волокон з пеків з міцністю до 3,0ГПа.

Така ж технологія застосовується і при отриманні вуглецевих волокон з фенольного волокна, які прийнято відносити до пекових волокон. Відмітимо, що нині кількість патентної і технічної літератури, присвяченої отриманню вуглецевих волокон з пеків, різко зросла і, мабуть, не буде перебільшенням сказати, що ця тема займає перше місце в порівнянні з іншими способами отримання вуглецевих волокон. В першу чергу це стосується отримання високомодульних вуглецевих волокон з мезофазного пека.

При термообробці гомогенного розплаву ізотропного пека він може стати гетерогенним без втрати плинності. При цьому в розплаві виникають сферичні частки, які мають оптичну анізотропію і не зникають після затвердіння пека. Незважаючи на збереження плинності, мікросфери володіють, за даними електронної дифракції, специфічною текстурою. Поєднання плинності і структурної впорядкованості дозволило авторам охарактеризувати виникаючі структури як рідкокристалічні і, по аналогії з класичними рідкими кристалами, назвати їх мезофазой, тобто проміжною між ізотропною рідкою і впорядкованою твердою фазами.

Волокна з мезофазних пеків мають таку морфологію, яка сприяє зростанню і укладанню паркетних площин. Внаслідок "площинної" будови і великих розмірів волокнини у волокні з мезофазного пека знімаються обмеження в розвитку процесу графітації, які є визначальні при графітації вуглецевого волокна на основі ПАН.

На основі мезофазних пеків фірмою "Амоко" було отримано понадвисокомодульне волокно Р- 120-5 з модулем пружності 840ГПа.

Значно розширилося виробництво вуглецевих волокон з пеків, особливо в США. Так, фірма "Юніон Карбайд" вже в 1982р. почала промислове виробництво вуглецевих волокон з нафтових пеків на інтегральному комплексі з потужністю 500 т в рік. Цьому сприяло, з одного боку, доступність сировини і значне зниження собівартості вуглецевих волокон з пеків. Так, фірма "Юніон Карбайд" продає зараз високомодульні пеківі вуглецеві волокна по 18 дол./фунт. З іншого боку, вуглецеві волокна з мезофазних пеків - понадвисокомодульні з незвичайними властивостями і можуть досягати вартості до 1000 дол./фунт.

Нині фірма "Юніон Карбайд" випускає вуглецеві волокна марки "Торнел Р" з наступними характеристиками (табл. 3.2).

Таблиця 3.2 – Характеристики вуглецевих волокон

Характеристики	Марки волокон	
	P-75	P-100
Модуль Юнга, ГПа	520	640
Міцність, ГПа	2,1	2,4
Питомий об'ємний електричний опір $\cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$	5	3
Коефіцієнт лінійного термічного розширення $\cdot 10^6 1/^\circ\text{C}$	2,3	1,4
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/м·К	185	375

Особливу важливість останнім часом придбали сорбційноактивні волокна на основі пеків. Дефіцит активованого вугілля і відсутність сорбентів для поглинання шкідливих компонентів з низькоконцентрованих вентвикидів сильно ускладнюють, а у ряді випадків роблять неможливим ефективне очищення вентвикидів хімічних, нафтохімічних, металургійних і інших виробництв. Це завдання можуть вирішити активовані вуглеволоконні матеріали на основі дешевої і доступної сировини - нафтового пека.

На основі пека отримані високотеплопровідні вуглецеві волокна PDF. Теплопровідність композитів на основі волокон PDF з матрицею з полістиролу при об'ємній долі волокна 15 - 45% знаходиться в діапазоні

від 30 до 245Вт/мК. Отримані високотеплопровідні композиційні матеріали мають високу стійкість проти корозії і малу щільність.

Вуглецеві волокна на основі ПАН і пека складають до 95% усіх споживаних ВВ. При використанні ВВ як армуючі наповнювачі полімерної матриці потрібні додаткові операції, що підвищують їх адгезію до матриці.

3.5 Структура вуглецевих волокон

Вуглецеві волокна, що відносяться до класу вуглеграфітових матеріалів, в структурному відношенні характеризуються рядом особливостей, що відрізняють їх від масивних матеріалів відповідного хімічного складу. Вони залежать не лише від специфічної форми матеріалу (волокно), але і від орієнтованої структури початкових полімерів, з яких отримані.

Питання про структурні моделі вуглецевого волокна вирішуються неоднозначно. Проте у більшості фахівців, що працюють в цій області, не викликає сумніву існування турбостратної структури. Це означає, що гексагональні площини (шари) паралельні і однаково видалені, але безладно орієнтовані в напрямі, перпендикулярному базисним площинам. Базисні площини, розташовані паралельно осі волокна, складаються з мікрофібрил, що утворюють стрічки.

Дослідження структурних особливостей ВВ, отриманих з різних початкових матеріалів залежно від умов температури термообробки, дозволили Руланду запропонувати структурну модель ВВ, що включає чередування прямих і зігнутих ділянок мікрофібрил (муаровий ефект). Пори в структурі довгі, тонкі, з переважною орієнтацією уздовж осі волокна. Об'ємна доля мікропор збільшується з підвищенням температури і зменшується при витягу ВВ. Основною структурною одиницею ВВ є шар графіту стрічкоподібної форми. Кутове розташування шарів може значно змінюватися при нагріві і витягу - орієнтація вуглецевих шарів стає досконалішою при збільшенні температури термообробки і витягу. Ця модель, зображена на рис. 3.2,

розроблена з використанням методів малокутового розсіювання і електронної мікроскопії.



Рисунок 3.2 - Схемне зображення стрічкової структури вуглецевого волокна

Проте, оскільки важко припустити такий тип структуризації в усьому об'ємі, зокрема в стержні волокна, тому що простір стає занадто малим для кутового обертання, були запропоновані також інші моделі.

За даними рентгеноструктурного аналізу і електронної мікроскопії, волокно складається з кристалітів, майже однакових за розміром і паралельних осі волокна. Ці дані дозволяють представити просту модель структури ВВ у вигляді набору кристалітів тетрагонів, пов'язаних аморфними областями.

Відсутність виразних граней в структурі волокна, а також зв'язок високовпорядкованих ділянок через аморфні ділянки, що забезпечує збереження еластичності ВВ, не відповідає цій моделі. Між кристалітами знаходяться пори, витягнуті у напрямі осі волокна на 20 - 30 нм. Середній діаметр пор у волокон, отриманих в інтервалі 900 - 2900°C, знаходиться в межах 0,6 - 8,0 нм.

Запропонована модель, яка представляє структуру ВВ складається з розширених шарів, що мають безладне розташування, але із загальною переважною орієнтацією, паралельній осі волокна. Області кристалічності оточені зонами великої напруги і кручення при похилому розташуванні з розмитими межами. Межі мають кутовий нахил і з'єднуються з мікропорожнечами, відділяючи сусідні області кристалізації.

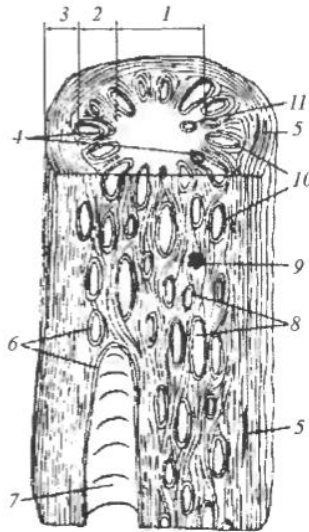
На основі узагальнення запропонованих моделей структура анізотропного ВВ може бути представлена схемою, де основним елементом структури анізотропного ВВ є молекулярна (базисна) стрічка ароматичного вуглецю, що конденсує. Така проміжна стрічкова гетероароматична поліконденсована структура з певним розташуванням вуглецевих гексагонів, званих паркетними складовими (площини шестичленних ароматичних циклів, що конденсують), утворюється вже на початкових стадіях карбонізації полімеру. Молекулярні стрічки орієнтовані переважно уздовж осі волокна. В процесі отримання ВВ сусідні макромолекули орієнтуються одна відносно одної таким чином, що паркетні площини розташовуються переважно паралельно одна одній, утворюючи турбостратну структуру вуглецю, яка відрізняється від структури графіту тим, що базисні площини паралельні і розгорнуті під різними кутами одна до одної. Турбостратний вуглець сформований в мікрофібрили, що включають пачки паралельних турбостратних площин, званих кристалітами. Виміряні параметри кристалітів ВВ з температурою термообробки (ТТО) 900 - 2500°C, у яких $L_a = 2-20\text{нм}$, $L_c = 1-12\text{нм}$, відстань між сусідніми площинами в кристаліті $d_{002} = 0,372 - 0,339\text{нм}$. Середній діаметр мікрофібрил 5-10нм.

Певну кількість мікрофібрил складають надмолекулярні утворення другого порядку - фібрили. Між мікрофібрилами розташовані голковидні мікропори, орієнтовані уздовж осі волокна. Їх довжина 20 - 30нм, радіус 0,29 - 0,68нм. Між волокниною розташовані більші пори.

Вивчення структури поперечного перерізу ВВ дозволяє виділити поверхневу оболонку, в якій кристаліти переважно орієнтовані уздовж осі волокна, і стрижень з випадковою орієнтацією кристалітів.

На основі використання графоаналітичного методу дослідження структури вуглецевих матеріалів Р.М. Левіт показав, що процеси вуглефікації, що відбуваються в природі, і процеси піролізу природних полімерів мають деякі загальні риси. На певній стадії карбонізації склади вугільних полімерів, отриманих на основі різних початкових матеріалів, стають схожими. В зв'язку з цим представляє інтерес структурна модель ВВ, запропонована Бернетом і Норром. Ними показано, що структура ВВ, отриманих з різних полімерів, має багато

спільного. Тому така структура може бути використана для інтерпретації структури різних типів волокон (рис. 3.3).



1 - стрижень; 2 - сорочка, 3 - оболонка; 4 - області, що характеризуються великою концентрацією напруги; 5 - тріщина; 6 - ламелярні оболонки на включеннях і порожнинах; 7 - великі порожнини; 8 - радіально розташовані основні структури; 9 - жаростійкі включення; 10 - ділянки з дрібнокристалічною структурою; 11 - невеликі пори

Рисунок 3.3 - Структурна модель вуглецевого волокна

Надмолекулярна структура ВВ проявляється в макроструктурі волокна - морфології, що багато в чому визначає його властивості, особливо при взаємодії з матричним матеріалом в композиті.

3.6 Властивості вуглецевих волокон

Фізико-механічні властивості ВВ. Різноманітність сфер застосування ВВ базується на широкому спектрі їх специфічних характеристик. Вуглецевим волокнам властиві екстремально високі значення модуля пружності і міцності, хімічна і термічна стійкість, низький коефіцієнт лінійного термічного розширення, специфічні трібологічні властивості, підвищені (в порівнянні з іншими волокнами) тепло- і електропровідність і ряд інших цінних властивостей. Комплекс корисних характеристик ВВ різного асортименту визначається і природою початкового матеріалу, і різноманітністю структурних особливостей. Властивості різних ВВ приведені в таблицю. 3.2, 3.3, 3.4,

3.5 де d - щільність; $T_{\text{субл}}$ - температура сублимації; $S_{\text{уд}}$ - питома поверхня; λ - температурний коефіцієнт лінійного розширення; ρ - питомий електричний опір; k - коефіцієнт теплопровідності; C - питома теплоємність.

Таблиця 3.2 - Фізичні властивості вуглецевих волокон

УВ	d , г/см ³	$T_{\text{субл}}$, К	$S_{\text{уд}}$, м ² /Г	$\lambda \cdot 10^6$, С ⁻¹	ρ , Ом·м	k , Вт/(м·К)	C кДж/(кг·К)
Карбонізоване	1,4- 1,8	3873	1 - 1000	1,5-1,5	1-70	0,8-1,6	0,8
Графітоване	1.8-2,15	3873	0,15-3	-1.5-2,5	0,3-1	1,7-2.0	0,6

Таблиця 3.3 - Вуглецеві волокна, що випускаються провідними зарубіжними фірмами

Фірма	Марка	σ , МПа	E , ГПа	γ , г/см ³	Сировина
1	2	3	4	5	6
Геркулес Інкорпорейшен Графіт Фіберз Бізнес Сентер	<u>Геркулес</u>				
	AS6	4137	243	1,83	ПАН
	IM6	4378	278	1,83	ПАН
	HM	2755	379	1,84	ПАН
Юніон Карбід Корпорейшин	<u>Торнел</u>				
	T-300	3200	228	1,70	ПАН
	T-500	3650	241	1,79	ПАН
	T-700	4550	248	1,81	ПАН
	P-75	2100	520	2,00	ПЕК
	P-100	2200	724	2,15	ПЕК
Торей Індастріз Інкорпорейшн	<u>Торейка</u>				
	T300	3500	235	1,76	ПАН
	T800	5700	300	1,81	ПАН
	T1000	7200	300	1,82	ПАН
	M40	2800	400	1,81	ПЕК
	M50	2500	500	1,91	ПЕК
	M60	3900	600	1,94	ПЕК

Продовження таблиці 3.3

1	2	3	4	5	6
Тохо	<u>Бесфайт</u>				
	ST-3	4400	240	1,77	ПАН
	HM-40	2600	400	1,83	ПАН
	HM-45	2200	450	1,90	ПАН
	3M-500	4800	300	1,77	ПАН
Ніппон Карбен	<u>Карбалон</u>				
	3-2000	3260	245	1,77	ПАН
	3-4500	3060	235	1,77	ПАН
Міцубісі Рейэн	<u>Пирофил</u>				
	M-1	2600	360	1,85	ПАН
	T-1	3400	250	1,80	ПАН
Селанез Плэитикс энд Спешитиз Компані	<u>Целион</u>				
	GY-70	1900	530	1,90	ПАН
	6K	3690	2400	1,77	ПАН

Таблиця 3.4 – Види вуглеволокнистих матеріалів

Марка	σ , МПа	ϵ , ГПа	γ , г/см ³
1	2	3	4
Теплозахисні			
Урал-15	1800	70	1,65
Урал-24	1500	90	1,71
Урал-Н-15	1800	70	1,65
Урал-Н-24	1500	90	1,71
Конструкційні нитки			
УКН-5000	3300	230	1,72
УКН-5000П	3400	240	1,73
УКН-П-0,1	3700	230	1,74
УКН-2500П	3400	240	1,73
УКН В-400	4300	240	1,75
ВМН-4	2800	240	1,75
Кулон-Н	3500	560	1,92

Продовження таблиці 3.4

1	2	3	4
Стрічка			
ЛУП-01	2700	260	1,70
ЛУП-02	2700	260	1,70
Элур-01	2900	235	1,69
Элур-0,08	3000	235	1,70
ЛУП-24	2750	330	1,80
Кулон	2750	420	1,87

Таблиця 3.5 – Види вуглецевих тканин

Марка	σ , МПа	Е, ГПа	Вид покриття
Тканина, тканинна стрічка			
УУТ-2	130	20	-
УТМ-8	50	30	-
Урал-Т	150	30	-
Стрічка Урал-Т-24	130	60	-
Стрічка Урал-ТМ-24	300	60	-
Стрічка Урал-ТС14-24	200	60	-
З додатковим покриттям			
Урал-ПУ	160	-	Піровуглець 12%
Урал-ТК	160	-	Карбід кремнія 7%
ТМП-3	50	-	Піровуглець 10%
ТКК-2	80	-	Карбід кремнія 3%

Хімічна стійкість. Важливою властивістю ВВ, що визначає перспективність використання подібних матеріалів в багатьох областях, є їх висока хімічна стійкість по відношенню до різних агресивних реагентів. Ця властивість ВВ пов'язана з їх структурними особливостями і залежить в першу чергу від температури термообробки, виду використовуваної сировини, наявності введених елементів.

Хімічну стійкість ВВ в мінеральних кислотах, лугах і органічних розчинниках при різних температурах і тривалості обробки вказаними реагентами оцінювали по зміні втрати маси і міцності.

Тоді як при кімнатних температурах агресивні рідини не викликають істотних змін ВВ навіть при тривалих діях (впродовж року), при підвищених температурах стійкість ВВ падає, особливо до реагентів, що мають окислювальні властивості (азотна кислота, гіпохлорид натрію). Такі реагенти при підвищених температурах обумовлюють окислення ВВ, яке супроводжується руйнуванням аморфного вуглецю.

Вплив температури термообробки ВВ на втрату маси при обробці мінеральними кислотами важко оцінити у зв'язку з неоднаковою зольністю зразків, що мають різну температуру термообробки. Проте очевидно, що із зростанням температури стійкість ВВ до дії мінеральних реагентів збільшується у зв'язку із зростанням долі хімічно стійких зв'язків в процесі термообробки і вдосконаленням структури ВВ, що обмежує дифузію реагенту.

Втрата маси ВВ в процесі обробки кислотами і лугами обумовлена не лише гідролітичним розщепленням вугільної речовини, але і взаємодією з ним і наступним розчиненням зольних компонентів причому видалення зольних компонентів визначається дифузією реагентів у вуглецеву структуру волокна. Тому для многозольного волокна з температурою термообробки 800°C втрата маси в розчині фтористоводневої кислоти, геометричні розміри молекули якої мінімальні в даному ряду кислот, є найбільшою.

Хімічна стійкість ВВ залежить від виду початкових полімерів, використовуваних для отримання. Так, при ТТО до 900°C хімічна стійкість ВВ з гідратцелюлози вища, ніж з ПАН-волокна. Це пояснюється неодноріднішою морфологією останніх.

Введення елементів до складу ВВ завдяки створенню ними різних з'єднань з вуглецем і впливу їх на структуру ВВ призводить до істотної зміни хімічної стійкості.

Хімічні властивості елементовугільних волокон часто так різко відрізняються від ВВ, що у багатьох випадках перші мають властивості, абсолютно не властиві ВВ і залежні від виду легуючого елементу і характеру його з'єднання в структурі волокна.

Термічні і теплофізичні властивості. Термічні характеристики ВВ залежать від їх структур, характеру поверхні, ТТО та ін. Коефіцієнт лінійного термічного розширення може набувати не лише позитивних, але і негативних значень. Це пояснюють ефектом скорочення лінійних і шаруватих структур за рахунок утворення вигинистих хвиль разом із звичайними тепловими коливаннями. Треба відзначити, що для матеріалів, які не мають анізотропійних властивостей, використовується аббревіатура КЛТР (коефіцієнт лінійного термічного розширення). Ми використовуємо КЛТР для анізотропних матеріалів, де підкреслюється лінійна спрямованість виміру (по основній осі).

У вуглецевих волокнах шари переважно орієнтовані уздовж волокна, що призводить до негативного значення КЛТР уздовж волокна. У поперечному напрямі у вуглецевого волокна, як і у графіту, КЛТР уздовж кристалографічної осі позитивний і більше абсолютного значення КЛТР волокна в подовжньому напрямі.

Із збільшенням переважної орієнтації шарів уздовж волокна збільшується його модуль пружності, отже, якісно про міру переважної орієнтації шарів можна судити за величиною модуля пружності. В той же час із збільшенням міри переважної орієнтації шарів уздовж волокна абсолютна величина негативного значення КЛТР повинна зростати, що підтверджується експериментальними даними.

Експериментально отримані залежності КЛТР уздовж вуглецевих волокон вітчизняних марок (рис. 3.3) демонструють їх низькі коефіцієнти лінійного термічного розширення.

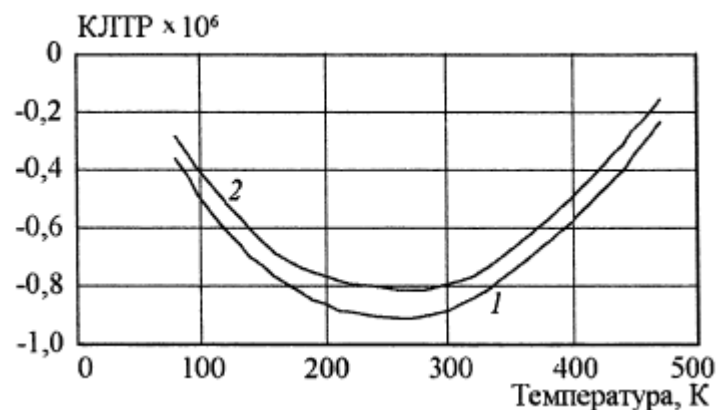


Рисунок 3.3 - Залежність коефіцієнта лінійного термічного розширення вуглецевих волокон : 1 - ВМН-4;2-ЛУ-3

Характерною особливістю цих залежностей є наявність максимуму негативних значень в інтервалі температур 260 - 280К.

Вуглецеві волокна по термостійкості перевершують багато відомих матеріалів. У інертному середовищі їх міцність і модуль пружності не знижуються при температурах до 1500°C. В той же час в повітряному середовищі термостійкість складає лише 300°C для карбонізованих і 400°C для графітованих волокон.

Термостійкість ВВ може бути підвищена різними способами. Найбільш ефективними слід визнати такі, в результаті яких на поверхні утворюється малопроникний захисний шар, що містить тугоплавкі з'єднання, стійкі до окислення. Запропоновані способи нанесення покриттів з нітриду бору, карбїду цирконію та ін.

Розроблені ВВ із захисними покриттями з пірокарбїдів кремнію і цирконію, що мають підвищену стійкість в повітряному середовищі в інтервалі температур 600 - 800°C і в атмосфері вуглекислого газу при 800 - 1000°C. Окислюваність ВВ з покриттями з пірокарбїдів на повітрі на порядок нижче, ніж волокон без покриття, а в атмосфері вуглекислого газу на два - три порядки нижче, ніж на повітрі. Міцність волокон при температурі до 1000°C в атмосфері повітря і вуглекислого газу практично не міняється.

Теплопровідність. При односторонньому нагріві тіла тепло від нагрітої ділянки переходить до холодніших, що у результаті призводить до вирівнювання температури.

Як і для графіту, перенесення тепла ВВ носить фононний характер, тобто здійснюється головним чином колективними коливаннями атомів. На теплопровідність ВВ великий вплив чинить їх анізотропія, що призводить до високої міри анізотропії його теплофізичних властивостей. Так, теплопровідність вздовж і поперек волокна може відрізнятись на порядок. Теплопровідність ВВ залежить від початкової сировини і температури термообробки, із зростанням якої від 1500 до 2400°C різко збільшується.

Електричні властивості вуглецевих волокон. Вуглецеві волокна, що мають унікальні фізико-механічні і електрофізичні властивості, високу жаростійкість в інертній і відновних середовищах,

представляють один з найважливіших класів електропровідних хімічних волокон. Основні теплофізичні і електричні властивості ВВ приведені в таблиці 3.6.

Таблиця 3.6 - Середні значення теплофізичних властивостей ВВ

Властивості	Значення
Питома теплоємність, 10^3 Дж/кг·К	0,8-1,7
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/мК	0,8-1,6
Питомий електричний опір, Ом·м	$1 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^4$
Теплостійкість в кисні повітря, °С	до 450
Теплостійкість в інертних середовищах, °С	до 3000

З приведених вище даних витікає, що величина питомого електричного опору ВВ, залежно від умов отримання, може змінюватися на дев'ять порядків.

Теплофізичні характеристики дозволяють використовувати ВВ для нагрівачів в досить широкому температурному діапазоні.

3.7 Контрольні питання до розділу 3

1. Типи вуглецевих волокон.
2. Властивості, структура і отримання поліакрилонітрильних волокон.
3. Призначення операції окислення ПАН-волокон.
4. Карбонізація окислених ПАН-волокон.
5. Властивості вуглецевих волокон на основі ПАН.
6. Отримання і властивості віскозних кордових волокон.
7. Призначення високотемпературної обробки віскозних волокон.
8. Пекові вуглецеві волокна.
9. Структура вуглецевих волокон.
10. Властивості карбонізованих вуглецевих волокон.
11. Властивості графітованих вуглецевих волокон.
12. Хімічні властивості вуглецевих волокон.

4 ПРОГНОЗУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

4.1 Моделі композиційних матеріалів

Структура вуглецевих матеріалів представляється двома видами: гексагональною і ромбоєдричною. Виходячи із структури і видами розташування структурних елементів в об'ємі матеріалу вуглецеві матеріали бувають ізотропними і анізотропними.

Прогнозування властивостей матеріалів припускає побудову моделей, заснованих на конкретних передумовах. Найбільш простою являється модель "механічної суміші", яка може бути представлена у вигляді:

$$\theta^0 = \sum_{k=1}^N \theta^k \cdot p_i, \quad (4.1)$$

де θ^0 - шукана властивість композиційного матеріалу;
 θ^k - шукана властивість компонента з номером k ;
 p_i - об'ємний вміст компонента з номером k ;
 N - кількість компонентів композиційного матеріалу.

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

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

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

$$\theta(\vec{r}) = \sum_{\hat{e}=1}^N \theta^{\hat{e}} \cdot \lambda_{\hat{e}}(\vec{r}), \quad (4.2)$$

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

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

4.2. Основні поняття статистичної механіки композиційних матеріалів

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

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

Найточніше описуються властивості даних композиційних матеріалів у рамках статистичної моделі класу B_2 , в якій разом з елементами першого порядку крихти $d^I V$ вводяться елементи другого порядку крихти $d^{II} V$. Елементи $d^I V$ мають властивості композиційного матеріалу, а елементи $d^{II} V$ - властивості компонентів і їх характерні розміри.

Для опису структурних властивостей композиційного матеріалу у рамках середовища класу B_2 вводяться випадкові індикаторні функції, які задаються співвідношеннями:

$$\lambda_{\hat{e}}(\vec{x}) = \begin{cases} 1, & M(\vec{x}) \in L_{\hat{e}}; \\ 0, & M(\vec{x}) \notin L_{\hat{e}}, \end{cases} \quad (4.3)$$

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

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

З умови сплошності композиційного матеріалу виходить співвідношення:

$$\sum_{\hat{e}=1}^N \lambda_{\hat{e}}(\vec{r}) = 1, \quad (4.4)$$

де N - число компонентів в композиційному матеріалі.

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

$$\theta(\vec{r}) = \sum_{\hat{e}=1}^N \theta^{\hat{e}} \cdot \lambda_{\hat{e}}(\vec{r}). \quad (4.5)$$

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

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

$$C = \langle \theta \rangle = \sum_{\hat{e}=1}^N C_{\hat{e}} \cdot P_{\hat{e}}, \quad (4.6)$$

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

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

Моментну функцію n -го рангу визначають по формулі:

$$K_{\theta}^n = \langle \theta^n \rangle = \langle \left(\theta - \langle \theta \rangle \right)^n \rangle. \quad (4.7)$$

У об'ємі композиційного матеріалу розподіляться випадкові мікроструктурні (мікроскопічні) напруги ξ_{ij} , діючі на площадках $\Delta^{\text{II}}S_i$, лінійні розміри яких визначають з використанням вираження:

$$\Delta^{\text{II}}x_i = l_i \cdot \varepsilon^2, \quad (4.8)$$

де l_i - характерний розмір тіла;

ε - мала величина, $\varepsilon \Rightarrow 0$, - в середньому порівнянні або дещо менше характерних розмірів елементів структури.

Усереднені мікроструктурні напруги ξ_{ij} на площадках $\Delta^{\text{I}}S_i$ з лінійними розмірами, які розраховують по формулі:

$$\Delta x_i = l_i \cdot \varepsilon, \quad (4.9)$$

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

Під впливом зовнішніх зусиль на композиційний матеріал відбувається зміщення точок усередині нього один відносно одного, яке оцінюється випадковим вектором переміщення $\chi_i(\vec{r})$. Якщо модуль вектора $\chi_i(\vec{r})$ зіставимо з розмірами елементів другого порядку крихти $\Delta^{\text{II}}x = l \cdot \varepsilon^2$, то вектор переміщення буде вектором мікроскопічних переміщень. Якщо модуль $\chi_i(\vec{r})$ зіставим з розмірами першого порядку

крихти $\Delta x = \ell \cdot \varepsilon$, то вектор $\chi_i(\vec{r})$ буде вектором мікроскопічних переміщень, або просто вектором переміщень, і позначається $U_i(\vec{r})$. При детермінованих зовнішніх зусиллях вектор $U_i(\vec{r})$ є детермінованим.

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

$$U_i(\vec{r}) = \langle \chi_i(\vec{r}) \rangle. \quad (4.10)$$

Відповідно до наявності векторів мікро- і макроскопічних переміщень вводяться поняття мікроскопічних деформацій ε_{ij} і макроскопічних деформацій e_{ij} . Макроскопічні деформації оцінюють деформацію об'ємів першого порядку крихти $d^I V$, мікроскопічні деформації - деформація мікроскопічних об'ємів $d^{II} V$. Отже, мікроскопічні деформації відповідають деформаціям елементів структури, а макроскопічні деформації - зразків з композиційного матеріалу. Макро- і мікроскопічна деформації визначаються відповідними переміщеннями:

$$e_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_i}{\partial x_j} + \frac{\partial U_j}{\partial x_i} \right); \quad (4.11)$$

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \chi_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \chi_j}{\partial x_i} \right). \quad (4.12)$$

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

Композитні матеріали є лінійно-пружними середовищами. Тому напруга і деформації пов'язані співвідношеннями узагальненого закону Гука:

$$\xi_{ij} = \theta_{ij\alpha\beta} \cdot \varepsilon_{\alpha\beta}; \quad (4.13)$$

$$\sigma_{ij} = C_{ij\alpha\beta} \cdot e_{\alpha\beta}, \quad (4.14)$$

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

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

α, β - "німі" індекси, по яких виробляють підсумовування від 1 до 3.

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

4.3. Прогнозування механічних характеристик

Якнайповніший опис особливостей структурного складу і механічної поведінки композиційних матеріалів можна зробити на основі статистичного підходу. У рамках такого підходу модель композиту можна представити у вигляді статистичної суміші:

$$\begin{aligned} \theta_{ijmn}(\vec{r}) = & \theta_{ij\alpha\beta}^B \cdot [I_{\alpha\beta mn} - \omega_{\alpha\beta mn}^B] \cdot \lambda^B(\vec{r}) + \\ & + \theta_{ij\alpha\beta}^M \cdot [I_{\alpha\beta mn} - \omega_{\alpha\beta mn}^M] \cdot \lambda^M(\vec{r}), \end{aligned} \quad (4.15)$$

де θ_{ijmn} - випадковий модуль пружності композиційного матеріалу;

θ_{ijmn}^B - випадковий модуль пружності волокон композиційного матеріалу;

θ_{ijmn}^M - випадковий модуль пружності матриці композиційного матеріалу;

$I_{\alpha\beta mn}$ - одиничний тензор четвертого рангу;

$\omega_{\alpha\beta mn}^B, \omega_{\alpha\beta mn}^M$ - випадкові тензорні функції, які описують появу дефектів в структурі компонентів композиційного матеріалу;

$\lambda^B(\vec{r}), \lambda^M(\vec{r})$ - індикаторні функції волокон і матриці композиційного матеріалу відповідно.

У співвідношенні (4.14) і надалі по індексах, що повторюються, виробляють підсумовування від 1 до 3.

Фізичні рівняння у формі узагальненого закону Гука:

$$\xi_{ij} = \theta_{ij\alpha\beta} \cdot \varepsilon_{\alpha\beta}, \quad (4.16)$$

де ξ_{ij} - тензор випадкової напруги (тензор мікроскопічної напруги);

ε_{mn} - тензор випадкових деформацій (тензор мікроскопічних деформацій).

Усереднюючи рівняння (4.15) по сумі реалізацій, отримують співвідношення:

$$\sigma_{ij} = \langle \theta_{ij\alpha\beta} \rangle + \langle \theta_{ij\gamma\delta} \cdot \Phi_{\gamma\delta\alpha\beta} \rangle \cdot e_{\alpha\beta}; \quad (4.17)$$

$$\sigma_{ij} = \langle \xi_{ij} \rangle; \quad e_{ij} = \langle \varepsilon_{ij} \rangle; \quad \theta_{ijmn} = \theta_{ijmn} - \langle \theta_{ijmn} \rangle,$$

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

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

Вираження, що стоїть в дужках правої частини формули (4.16), є макроскопічним модулем пружності композиційного матеріалу:

$$C_{ijmn} = \langle \theta_{ijmn} \rangle + \langle \theta_{ij\alpha\beta} \cdot \Phi_{\alpha\beta mn} \rangle. \quad (4.18)$$

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

$$\Phi_{ijmn} = \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{\partial \rho_{imn}}{\partial \chi_j} - \frac{\partial \rho_{imn}}{\partial \chi_i} \right], \quad (4.19)$$

де

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

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

G_{ij} - функція Грина для макроізотропного суцільного середовища;
 V - об'єм, який займає композиційний матеріал.

Отже, підставляючи у вираження (4.18) співвідношення (4.15) і (4.19), отримують вираження для обчислення модулів пружності композиційного матеріалу.

Для двокомпонентних композиційних матеріалів ($N = 2$) трансверсально-ізотропні модулі пружності обчислюють по нижчеприведених формулах:

$$C_{1111} = \ell + 2G + P \cdot (1 - P) \cdot \left[\frac{g \cdot (\ell^* + G^*)}{1 - g \cdot (\ell^* + G^*) \cdot (1 - 2P)} + \frac{S \cdot \ell^{*2}}{1 - S \cdot G^* \cdot (1 - 2P)} \right]; \quad (4.20)$$

$$C_{1122} = \ell + P \cdot (1 - P) \cdot \left[\frac{g \cdot (\ell^* + G^*)^2}{1 - g \cdot (\ell^* + G^*) \cdot (1 - 2P)} + \frac{S \cdot G^{*2}}{1 - S \cdot G^* \cdot (1 - 2P)} \right]; \quad (4.21)$$

$$C_{1133} = \ell + \left[\frac{P \cdot (1 - P) \cdot g \cdot \ell^* \cdot (\ell^* + G^*)}{1 - g \cdot (\ell^* + G^*) \cdot (1 - 2P)} \right]; \quad (4.22)$$

$$C_{2323} = G + \left[\frac{P \cdot (1 - P) \cdot f \cdot G^{*2}}{1 - f \cdot G^* \cdot (1 - 2P)} \right]; \quad (4.23)$$

$$C_{3333} = \ell + 2G + \left[\frac{P \cdot (1 - P) \cdot g \cdot \ell^{*2}}{1 - g \cdot (\ell^* + G^*) \cdot (1 - 2P)} \right], \quad (4.24)$$

де $f = -\frac{1}{2G}$;

$$g = -\frac{1}{\ell + 2G} ;$$

$$S = -\frac{\ell + 3G}{2G \cdot (\ell + 2G)} ;$$

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

$$G^* = G^I - G^{II};$$

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

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

$$\ell^I = K^I - \frac{2}{3}G^I;$$

$$\ell^{II} = K^{II} - \frac{2}{3}G^{II};$$

P - об'ємний зміст другого компонента (армуючого компонента);

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

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

Технічні пружні постійні визначаються як:

$$E_1 = E_2 = \frac{[C_{3333} \cdot (C_{1111} + C_{1122}) - 2C_{1133}^2] \cdot (C_{1111} - C_{1122})}{C_{3333} \cdot C_{1111} - C_{1133}^2}; \quad (4.25)$$

$$E_3 = \frac{C_{3333} \cdot (C_{1111} + C_{1122}) - 2C_{1133}^2}{C_{3333} + C_{1122}}; \quad (4.26)$$

$$G_{12} = \frac{1}{2}(C_{1111} - C_{1122}); \quad (4.27)$$

$$G_{13} = C_{2323}. \quad (4.28)$$

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

$$G^M = G - \frac{2G^{*2} \cdot (K + 2G) \cdot P \cdot (1 - P)}{5G \cdot (K + 4/3G) + 2G^* \cdot (K + 2G) \cdot (1 - 2P)}; \quad (4.29)$$

$$K^M = \frac{K^I \cdot K^{II} + 4/3G \cdot K}{K^I \cdot (1 - P) + K^{II} \cdot P - 4/3G}; \quad (4.30)$$

$$E^M = \frac{9K^M \cdot G^M}{3K^M + G^M}. \quad (4.31)$$

Розрахунок модулів пружності шаруватого композиційного матеріалу заснований на формулах перетворення тензорів при повороті осей і на правилі механічних сумішей :

$$C_{ijmn}^{c(\hat{e})} = C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(\hat{e})} \cdot l_{\alpha i} \cdot l_{\beta j} \cdot l_{\gamma m} \cdot l_{\delta n}; \quad (4.32)$$

$$C_{ijmn}^n = \sum_{\hat{e}=1}^N C_{ijmn}^{c(\hat{e})} \cdot \bar{h}^{(\hat{e})}, \quad (4.33)$$

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

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

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

$$l_{ij} = \tilde{\text{nos}}(x_i x_j);$$

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

$\bar{h}^{(\hat{e})}$ - відносна товщина К-шару;

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

h^k - товщина шару з номером k;

N - кількість шарів в композиційному матеріалі.

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

- задають величину параметра e_{ij} ;
- розраховують значення параметра σ_{ij} з використанням формули (4.17);
- уточнюють величину модулів пружності по формулі (4.15);

- проводять уточнення значення параметра σ_{ij} по формулі (4.17), при цьому отримують точку з координатами $(\sigma_{ij}^n, e_{ij}^n)$;
- збільшують значення параметра e_{ij}^n на величину приросту Δe_{ij} ;
- роблять обчислення параметра σ_{ij}^n до тих пір, поки не виконуватиметься умова

$$\sigma_{ij}^n - \sigma_{ij}^{n-1} > 0. \quad (4.34)$$

Величини параметрів σ_{ij}^n та e_{ij}^n , які обумовлюють порушення умови (4.20), відповідають межі міцності і граничної деформації композиційного матеріалу.

4.4 Прогнозування теплофізичних характеристик

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

$$k_{ij}^{\hat{e}}(\vec{r}) = k_{ij}^B \cdot \lambda^B(\vec{r}) + k_{ij}^M \cdot \lambda^M(\vec{r}), \quad (4.35)$$

де $k_{ij}^{\hat{e}}$ - тензор випадкового коефіцієнта теплопровідності композиційного матеріалу;

$k_{ij}^{\hat{A}}$ - тензор випадкового коефіцієнта теплопровідності волокон;

$k_{ij}^{\hat{I}}$ - тензор випадкового коефіцієнта теплопровідності матриці.

У формулі (4.35) значення параметра $k_{ij}^{\hat{I}}$ визначається співвідношенням:

$$k_{ij}^{\hat{I}} = k_{ij}^c \cdot (1 - \hat{I}) + k^{\hat{a}} \cdot \hat{I} \cdot \delta_{ij}, \quad (4.36)$$

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

\hat{I} - пористість матриці;

$k^{\hat{a}}$ - коефіцієнт теплопровідності газу, що заповнює пори в матриці;

δ_{ij} - одиничний тензор другого рангу.

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

$$\lambda_{ij}^{\hat{e}} = \langle k_{ij}^{\hat{e}} \rangle + \langle k_{i\alpha}^{\hat{e}} \cdot \chi_{\alpha j} \rangle, \quad (4.37)$$

де $\langle k_{ij}^{\hat{e}} \rangle$ - середнє значення компонентів тензора випадкових коефіцієнтів теплопровідності композиту: $k_{ij}^{\hat{e}} = k_{ij}^{\hat{e}} - \langle k_{ij}^{\hat{e}} \rangle$;

$$\chi_{ij} = \int_V \frac{\partial G(\vec{r}, \vec{r}')}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial k_{\alpha i}^{\hat{e}}}{\partial x'_\alpha} dV'; \quad (4.38)$$

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

З формули (4.37) для розрахунку коефіцієнтів теплопровідності одновісних армованих композиційних матеріалів слідує співвідношення:

$$k_{ij}^{\hat{e}} = k \cdot \delta_{ij} - \frac{P \cdot [(1-P) \cdot k_0^2 + D_{\hat{e}}^{\hat{A}}]}{2k} \cdot \delta_{i3} \cdot \delta_{j3}, \quad (4.39)$$

де $k = k^B \cdot P + k^C \cdot (1 - \check{I}) \cdot (1 - \text{D}) + k^{\hat{a}} \cdot (1 - \text{D}) \cdot \check{I}$;

P - об'ємна доля волокон в композиційному матеріалі;

$$k_0 = k^B - k^C \cdot (1 - \check{I}) - k^{\hat{a}} \cdot \check{I} ;$$

k^B - середнє значення коефіцієнта теплопровідності волокон;

$D_{\hat{e}}^B$ - дисперсія коефіцієнтів теплопровідності волокон.

Величину коефіцієнта теплопровідності для шаруватих композиційних матеріалів розраховують з використанням вираження:

$$k_{ij}^{\hat{e}\check{n}} = \sum_{n=1}^N k_{\alpha\beta}^{\hat{e}(n)} \cdot \ell_{i\alpha}^{(n)} \cdot \ell_{j\beta}^{(n)} \cdot \bar{h}^{(n)}, \quad (4.40)$$

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

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

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

Макроскопічні коефіцієнти лінійного термічного розширення одновісних армованих композиційних матеріалів визначаються:

$$a_{11} = a_{22} = (H_{11} \cdot C_{3333} - H_{33} \cdot C_{1133}) \cdot H^{-1}; \quad (4.41)$$

$$a_{33} = [H_{33} \cdot (C_{1111} + C_{1122}) - 2H_{11} \cdot C_{1133}] \cdot H^{-1}, \quad (4.42)$$

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

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

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

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

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

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

a^B - коефіцієнт лінійного термічного розширення волокон;

a^M - коефіцієнт лінійного термічного розширення матриці;

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

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

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

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

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

$$G^* = \tilde{N}_{2323}^B - C_{2323}^H;$$

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

У формулах (4.41) і (4.42) величини модулів пружності композиційного матеріалу C_{ijmn} обчислюють по співвідношеннях (4.18).

Компоненти тензора коефіцієнтів лінійного термічного розширення шаруватого композиційного матеріалу визначають по формулах, подібних до вираження (4.39):

$$a_{ij}^c = \sum_{n=1}^N a_{\alpha\beta}^{(n)} \cdot \ell_{i\alpha}^{(n)} \cdot \ell_{j\beta}^{(n)} \cdot \bar{h}^{(n)}. \quad (4.43)$$

де $a_{ij}^{(n)}$ - коефіцієнти лінійного термічного розширення n -го шару, які визначають по формулах (4.41) і (4.42).

4.5 Контрольні питання до розділу 4

1. Моделі багатокомпонентних композиційних матеріалів.
2. Характеристика середовища класу B_2 .
3. Поняття індикаторної функції.
4. Поняття мікронапруг.
5. Поняття макронапруг.
6. Макроскопічні модулі пружності.
7. Технічні характеристики пружності середовищ.
8. Модулі пружності шаруватих композитів.
9. Поняття коефіцієнтів теплопровідності.
10. Коефіцієнти теплопровідності пористих середовищ.
11. Коефіцієнти теплопровідності шаруватих середовищ.
12. Поняття коефіцієнтів лінійного термічного розширення.

5 ТЕХНОЛОГІЯ ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

5.1 Структура технології виробів з ВКМ

Виробництво виробів з волокнистих композиційних матеріалів складається з ряду специфічних різнохарактерних процесів. Ці процеси проектуються під конкретне устаткування і здійснюються в конкретних виробничих умовах.

Структура технологічного процесу отримання вуглецевих композиційних матеріалів складається з наступних операцій:

- контрольна;
- апаратно-термічна;
- хімічна;
- просочувальна;
- технологічне затвердіння;
- формовочна;
- механічна;
- затвердіння;
- слесарно-демантажна;
- карбонізація;
- високотемпературна обробка;
- ущільнення пористих структур;
- контрольна;
- відновна.

Поєднання процесу виготовлення композиційного матеріалу і безпосередньо готового виробу накладає жорсткі вимоги на використовувані сировинні матеріали.

Метою вхідного контролю є не лише відбракування некондиційних матеріалів, а встановлення конкретних значень регламентованих величин основних фізико-механічних і хімічних характеристик.

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

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

Аппретно-термічна операція призначена для нанесення на поверхню вуглецевих волокон аппретів, що забезпечують поліпшені умови змочування волокон рідким звязуючим і підвищення адгезійних зв'язків.

Зв'язуючі для вуглецевих композиційних матеріалів представляють багатокомпонентний склад, що складається з полімерної смоли, отверджувачів, пластифікаторів і спеціальних добавок.

Полімерними смолами в початковому стані є тверді речовини або рідини, в'язкість яких залежить від природи полімеру і молекулярної ваги. Отверджувачі або каталізатори, що входять до складу єднального, забезпечують його затвердіння - перетворення на твердий полімер. Хімічна операція призначена для приготування звязуючого, яке використовується протягом обмеженого часу після його приготування.

Просочувальна операція призначена для поєднання звязуючого і армуючого наповнювача, зокрема вуглецевих волокон. Просочувальна операція значною мірою визначає пористість готового композиту і його фізико-механічні властивості.

Виготовлення композит - конструкцій може бути реалізовано трьома способами:

- "мокре" формування;
- "сухе" формування;
- інверсійне формування.

"Мокре" формування припускає одночасні процеси просочення армуючого наповнювача і формування заготівлі.

"Сухе" формування припускає спочатку отримання препрега з наступним формуванням заготівлі.

Інверсійне формування полягає у виготовленні заготовлі виробу з непросоченого волокнистого наповнювача з наступним просоченням рідким звязуючим.

Операція технологічного затвердіння припускає отримання препрега, який є просоченим звязуючим волокнистого наповнювача з частковим затвердінням.

Формувальна операція припускає отримання заготовлі композит - конструкції. Формування може бути реалізоване наступними методами:

- ручне викладення;
- пресування пряме або литне;
- намотування.

Сформованна заготовля піддається затвердінню - процесу перетворення за рахунок термохімічних реакцій рідкого звязуючого в тверду полімерну матрицю.

Затвердіння реалізується в інтервалі температур 110-200°C залежно від типу єднального. В процесі затвердіння прикладається зовнішній тиск. При цьому затвердіння може бути реалізоване в наступних варіантах:

- затвердіння із застосуванням еластичних мембран;
- затвердіння в прессформе;
- затвердіння в умовах натягіння армуючих наповнювачів.

Затвердіння із застосуванням еластичних мембран проводиться в наступних умовах:

- вакуумне;
- гідростатичне;
- автоклавне.

Вакуумне формування забезпечується вакуумуванням об'єму затверджуємого композиту, який розташовується між технологічною поверхнею, на якій сформовано виріб, і еластичною мембраною.

Гідростатичне затвердіння реалізується в гідростатах, в яких зовнішній тиск і підведення температури чиниться рідиною.

Автоклавне затвердіння проводиться в автоклавах - місткостях високого тиску. Тиск в автоклаві і підведення тепла до затверджуємої

заготівлі здійснюється газоподібним середовищем, азотом, аргоном, рідше повітрям.

Слюсарно - демонтажна операція служить для звільнення затверджувальної заготівлі від технологічного оснащення.

Карбонізація - термохімічне перетворення полімерної матриці у вуглецевий коксовий залишок. Температура карбонізації 800-1200°C. Перетворення полімерної матриці в коксівній залишок супроводжується виділенням газоподібних летючих низькомолекулярних смол, що містять пари, аміак, оксиди азоту, ціаніди оксиди вуглецю, низко- і високомолекулярні вуглеводні.

Високотемпературна обробка не супроводжується активними процесами термохімічних перетворень. На цій операції удосконалюється структура карбонізованої матриці, яка зазнає значної усадки. При цьому спостерігається деяке збільшення пористості за рахунок збільшення діаметрів окремих пор.

Створена пориста структура ущільнюється шляхом заповнення вуглецем. Процес ущільнення може бути реалізований з газової фази або рідкофазним просоченням.

Ущільнена композит - конструкція проходить комплексне дослідження з визначенням неруйнівними методами фізико-механічних характеристик: щільності, модулів пружності, меж міцності, теплофізичних характеристик і деяких спеціальних параметрів.

Одночасно визначаються геометрична форма і геометричні розміри.

5.2 Зв'язуючі матеріали

5.2.1 Склад зв'язуючих

Полімерна матриця, утворена затверджувальними зв'язуючими, є найважливішим компонентом композиційних матеріалів. Процеси отримання композиційних матеріалів зазвичай складаються з чотирьох основних технологічних стадій:

- отримання зв'язуючого;

- поєднання звязуючого з армуючими наповнювачами;
- формування заготівлі виробу;
- затвердіння звязуючого.

Залежно від структури і типу звязуючих, вони можуть поступати із заводу-виготівника в готовому виді або готуватися із складових безпосередньо перед використанням.

Основним компонентом затверджувальних звязуючих являється суміш реакційноздатних олігомерів, званих смолою.

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

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

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

Перед формованням виробів розчинник має бути повністю видалений.

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

Зв'язуючі діляться на два великі класи. Один клас представлений звязуючими, які затверджуються по реакції полімеризації. Другий клас звязуючих затверджується по реакції поліконденсації.

5.2.2 Типи звязуючих

До звязуючих, які затверджують по механізму полімеризації, відносяться звязуючі на основі ненасичених складних ефірів, епоксидні звязуючі.

До звязуючих, які затверджують по механізму поліконденсації, відносяться фенолоформальдегідні, аміноформальдегідні, кремнійорганічні і олігоциклічні смоли.

До звязуючих, які затверджують по механізму полімеризації, відносяться полімалінаты, олігоакрілати, епоксидні смоли, циклоаліфатичні і похідні циуранової кислоти.

До звязуючих другого класу відносяться фенолоформальдегідні смоли, смоли аміноформальдегідів, кремній органічні смоли і олігоциклічні звязуючі.

Для отримання карбонізованих вуглецевих композиційних матеріалів в основному використовують фенолоформальдегідні смоли. Ці смоли бувають новолачними або резольними.

Новолачні смоли виходять по реакції фенолу з формальдегідом в кислому середовищі. Як каталізатор використовується щавлева кислота.

Для отримання високоплавких новолаків як каталізатор застосовується малеїнова кислота.

Молярне співвідношення формальдегіду і фенолу складає (0,75-0,85):1. Для отримання звязуючого новолаки дроблять, змішують з затверджувачем, і при необхідності розчиняють в органічному розчиннику. Як затверджувач використовують гексамітелентетрамін (ГМТА), зміст якого складає 10-11% від ваги смоли.

Резольні смоли отримують взаємодією фенолу з формальдегідом в лужному середовищі. Залежно від призначення резола молярне співвідношення формальдегіду і фенолу складає від 1:1 до 3:1. Як каталізатор використовується гідроксид і карбонат натрію.

Залежно від умов отримання резольні смоли бувають твердими, високов'язкими і рідкими. Для затвердіння резольних смол не вимагається використання затверджувачів.

5.2.3 Структура і властивості затверджувальних звязуючих.

Затверджувальні звязуючі представляють аморфні полімери, які мають гетерогенну структуру - мікрогелеву, мікрозернисту або

глобулярну. Механічні характеристики затверджувальних звязуючих представлені в таблиці 5.1, фізичні в таблиці 5.2.

Таблиця 5.1 – Механічні властивості затверджувальних звязуючих

Показники	Поліmaleінатні	Епоксидні	Фенолоформальдегідні
Модуль пружності, ГПа	2,2-3,5	2,5-3,0	1,4-5,0
Межа міцності, МПа			
- розтягування	0,25-0,45	-	0,4-0,9
- стискування	0,30-1,50	1,3-1,8	0,6-2,8
- вигин	0,24-1,05	0,6-1,3	0,5-1,1
Ударна в'язкість, МПа·м	400-800	1100-1800	250-600
Теплостійкість по Мартенсу, °С	45-70	85-150	140-250

Таблиця 5.2 – Фізичні властивості звязуючих

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

Більшість затверджувальних звязуючих відрізняються високою хімічною стійкістю, малою проникністю для низькомолекулярних речовин і сорбційною здатністю.

5.2.4 Забезпечення технологічних характеристик звязуючого

Новолачна феноло – формальдегідна смола СФ - 010 ГОСТ 18634 - 80 є олігомер лінійної будови, що отримується в результаті взаємодії фенолу і формальдегіду при співвідношенні фенол :формальдегід = 1:0,78 - 0,86 у присутності кислотних каталізаторів. Новолачні феноло – формальдегідні смоли мають щільність 1200-1300кг/м³, температуру каплепадіння 70-100°С, вміст вільного фенолу не більше 9%.

У звичайних новолаках міститься:

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

В результаті взаємодії новолачного олігомеру з отверджувачем утворюється полімер (резит) з просторовою структурою. Як отверджувач використовується уротропін (гексаметілентетраамін - ГМТА).

Для отримання звязуючого смолу СФ - 010 при температурі 50 - 60°С розчиняють в етиловому спирті (ректифікат) і додають ГМТА у кількості 10 - 11% від маси смоли. Технічні умови вимагають визначення в'язкості при температурі 20°С.

Термостабілізація проби звязуючого при 20°С займає значний час.

Для прискорення процесу підготовки звязуючого необхідно мати методику перерахунку в'язкості, визначеної при температурі виміру на в'язкість при 20°С. Для цього проводиться оцінка залежності в'язкості від температури.

Крім того значний вплив на в'язкість звязуючого робить вміст розчинника. Вплив надлишкового вмісту розчинника при різних температурах на в'язкість звязуючого представлено на рис. 5.1 - 5.4.

Узагальнюючи результати, представлені на рис. 5.1 - 5.4, будується номограма, яка задає в'язкість звязуючого в нормальних умовах по вимірах в'язкості звязуючого при температурах від 16 до 26°С для різного надлишкового утримання розчинника. Номограма представлена на рис. 5.5.

Номограма дозволяє по в'язкості, визначеній при температурі виміру, коригувати склад звязуючого додаванням розчинника на в'язкість при 20°C.

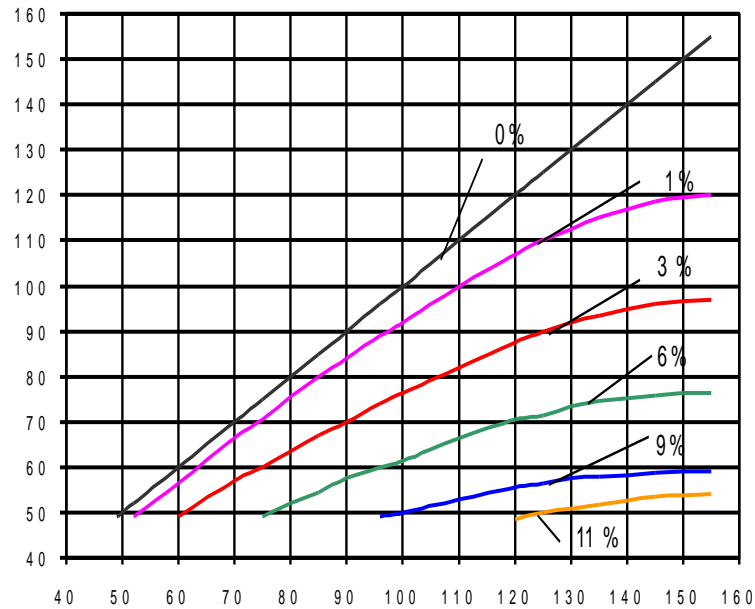


Рисунок 5.1 - Залежність в'язкості звязуючого від вмісту в нім спирту при температурі 15°C

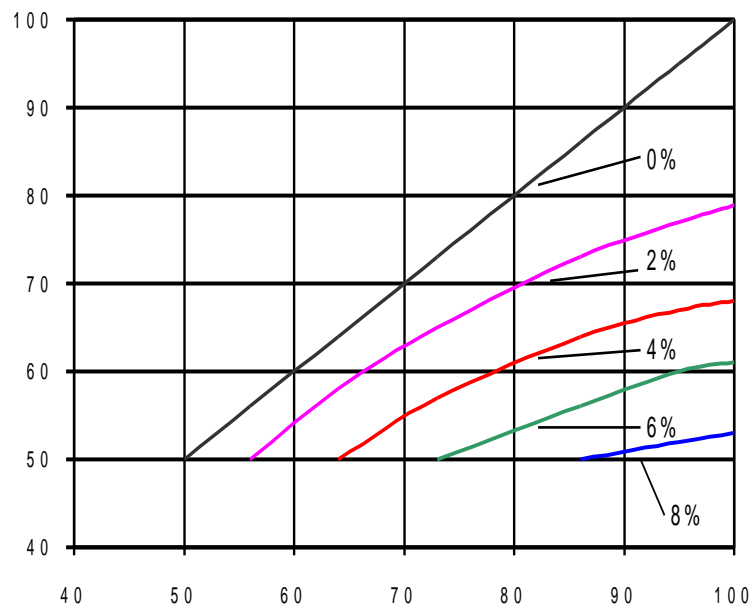


Рисунок 5.2 - Залежність в'язкості звязуючого від вмісту в нім спирту при температурі 22°C

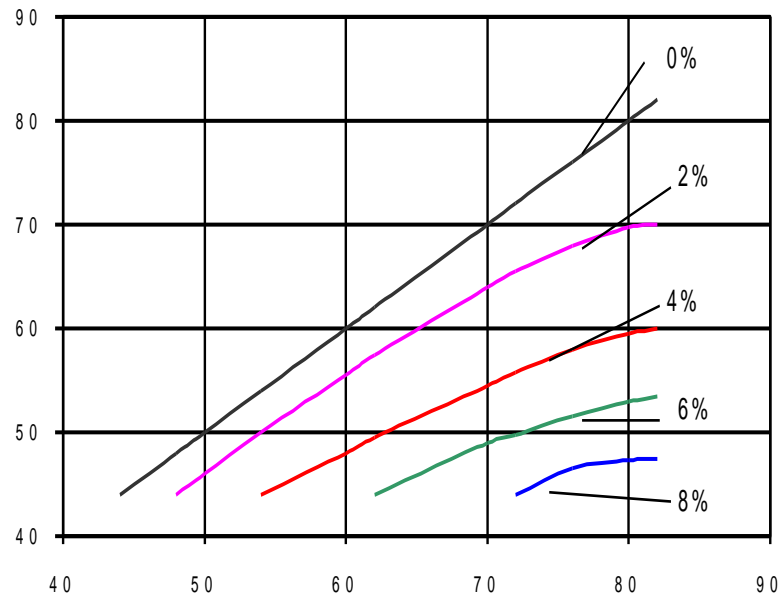


Рисунок 5.3 - Залежність в'язкості звязуючого від вмісту в нім спирту при температурі 23 – 24°С

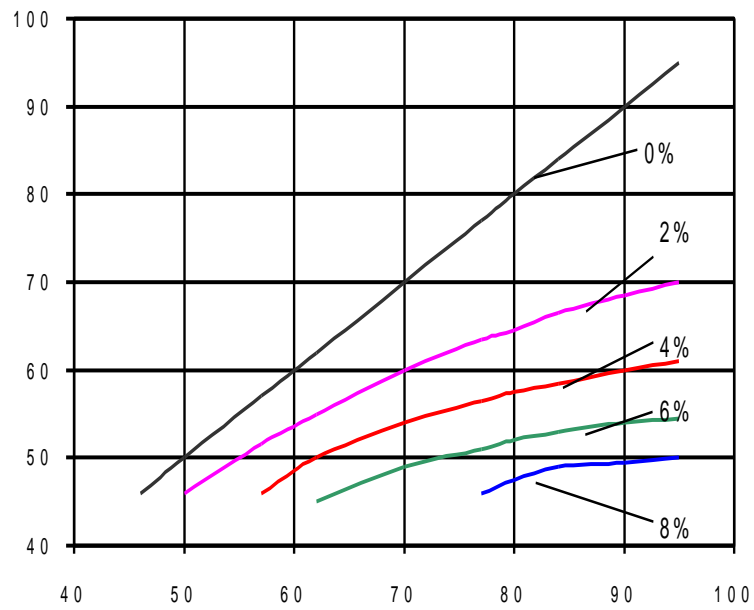


Рисунок 5.4 - Залежність в'язкості звязуючого від вмісту в нім спирту при температурі 25°С

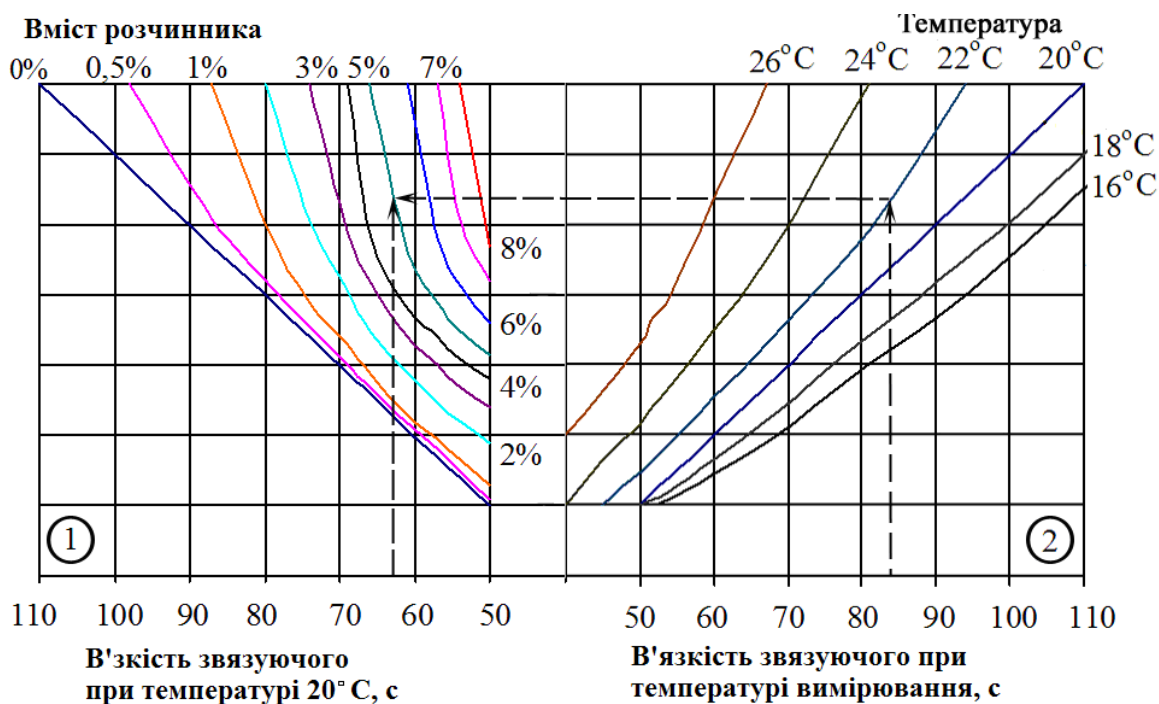


Рисунок 5.5 - Номограма для визначення необхідної в'язкості в нормальних умовах

При визначенні кількості розчинника (спирту) по номограмі на осі абсцис в області 2 знаходять точку, відповідну в'язкості зв'язуючого при температурі виміру. Від неї проводять вертикальну лінію до перетину з лінією температури виміру. З вибраної точки проводять горизонталь в область 1. На осі абсцис, в області 1, знаходять точку, відповідну необхідній в'язкості зв'язуючого, і від неї проводять вертикальну лінію до перетину зі знайденою горизонтальною лінією. Точка перетину вказує необхідну кількість розчинника (спирту).

Запропонований підхід дозволяє оперативно забезпечувати необхідні характеристики зв'язуючого на основі СФ - 010 і ГМТА значно скорочувати час підготовки зв'язуючого і економити електроенергію необхідну для підтримки температури зв'язуючого в умовах розчинення компонентів.

5.3 Методи просочення армуючого наповнювача

Введення полімерного звязуючого у волокнисту структуру армуючих елементів і утворення в ній щільної матриці здійснюється технологічним методом просочення. Залежно від типу звязуючого існують наступні варіанти просочення: просочення в розплаві, просочення в розчині, просочення в компаунді.

За способом нанесення звязуючого на армуючі волокна у вигляді стрічки, тканини, ровінгу або джгута розрізняють наступні методи просочення:

- контактним роликом, який занурюється в звязуюче;
- протягуванням через рідку ванну;
- відцентровим способом;
- зануренням рулону (котушки) з армуючими волокнами;
- пульверизацією;
- каландруванням.

Метод контактної ролики полягає в тому, що волокнистий наповнювач контактує з роликом, що обертається, поверхня якого покрита звязуючим у вигляді розчину, розплаву або компаунда (рис. 5.6). Контактна поверхня ролика купається у ванні з звязуючим. Ролик обертається в підшипниках за рахунок тертя стрічки армуючого наповнювача, що простягається.

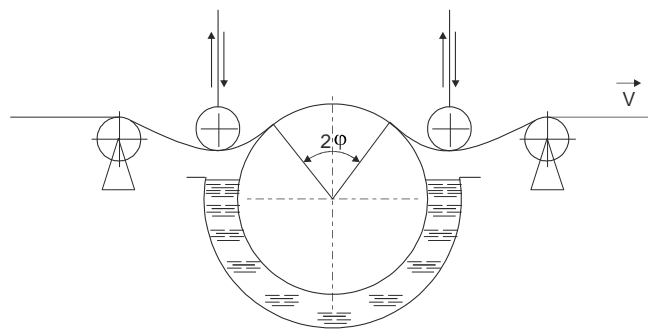


Рисунок 5.6 – Просочення контактним роликом

Такий спосіб просочення не залежить від швидкості простягання армуючого наповнювача. При цьому кількість звязуючого, що наноситься, завжди залишається постійним.

Проникнення звязуючого у волокнисту структуру наповнювача співпадає з напрямом перпендикулярним до просочуючої поверхні ролика. В цьому випадку звязуюче під дією контактного тиску проникає в міжволоконний простір перпендикулярно напрямку руху стрічки.

Об'єм звязуючого, що наноситься, регулюється зміною кута охоплення ролика 2φ шляхом опускання або підйому регулюючих роликів, розташованих по обох сторонах просочувального ролика.

Найбільш простим і широко поширеним методом просочення є протягування через рідку ванну (рис. 5.7).

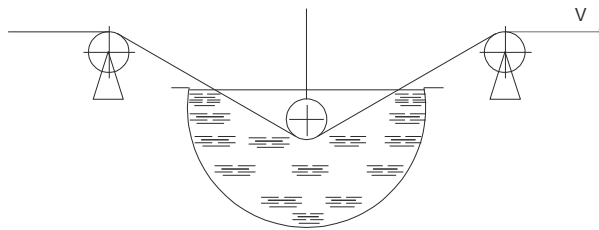


Рисунок 5.7 – Просочення протягуванням через рідку ванну

У цьому методі умови проникнення звязуючого в міжволоконний об'єм армуючого матеріалу досить ускладнений.

Входячи у ванну і виходячи з ванни гілки армуючого наповнювача рухаються паралельно подовжнім волокнам. При цьому в міжволоконному просторі захоплюються повітряні бульбашки, які значно знижують якість просочення.

Для поліпшення якості просочення роблять заходи для створення потоку звязуючого перпендикулярно напрямку руху армуючої стрічки. Радіальний потік звязуючого видавлює захоплені бульбашки з міжволоконного простору.

При відцентровому способі просочення армуючий наповнювач намотується на оправляння і після цього поміщається у відцентрову камеру. Намотаний наповнювач прикріплюється до фланців камери і оправляння витягається. Потім камера приводиться в обертання з окружною швидкістю 12-16м/с. Відцентрові сили ущільнюють волокнисту структуру, притискаючи армуючий наповнювач до стінок камери. За допомогою струминного розливу на внутрішню поверхню

армуючого наповнювача наноситься рідке звязуюче, яке відцентровими силами проштовхується в міжволоконний простір.

При просоченні волокнистого наповнювача методом пульверизації рідке звязуюче розбивається струменем стислого повітря в краплі, які кінетичною енергією відкидаються на поверхню, що просочується.

Прогресивність методу полягає в тому, що він дозволяє здійснити рівномірне нанесення звязуючого на великі ділянки поверхні, що просочується. Завдяки цьому продуктивність просочення виходить досить високою.

Метод каландрування полягає в протягуванні безперервного армуючого наповнювача через валки, розташовані з необхідним проміжком і що обертаються один назустріч одному. На армуючий наповнювач наноситься звязуюче в рідкому або твердому стані, яке під дією контактного тиску між валками проникає в міжволоконний простір.

5.4 Технологія отримання препрегів

Поєднання волокнистого наповнювача зі звязуючим багато в чому визначає майбутні властивості вуглепластика. Від міри заповнення міжволокнистого об'єму звязуючим, залежить якість отриманого композиту, і передусім, його експлуатаційні характеристики. Практично неможливо уникнути наявності в матеріалі залишкових пор і дефектів, властивих вибраному методу просочення армуючих наповнювачів.

Приготування препрега на основі вуглецевої стрічки включає наступні операції:

- прожарення;
- просочення у ванні з імпрегнатом;
- сушка;
- просочення у ванні зі звязуючим (СФ- 010 + ГМТА + C_2H_5OH);
- сушка просоченої тканини;
- рулонування.

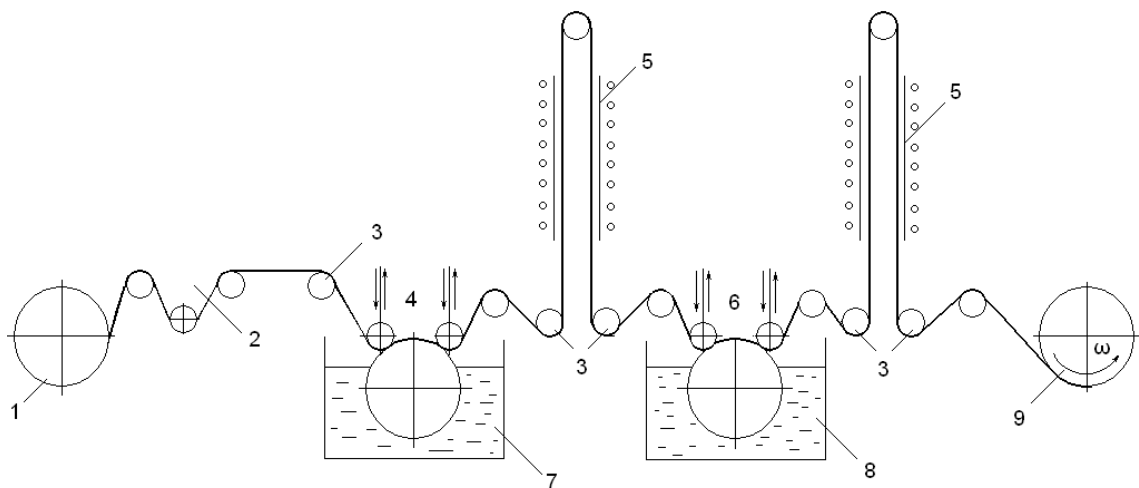
Якісними показниками препрега на основі вуглецевої стрічки для отримання вуглепластика були прийняті:

- вміст імпрегната, мас.%;
- вміст звязуючого, мас.%;
- вміст летючих, мас.%;
- міра затвердіння, 8%.

Перший етап - просочення тканини імпрегнатом. На цьому етапі перед нанесенням адгезійного покриття вуглецеву стрічку прожарюють при температурі 723К протягом 6-8 хвилин. Потім на вуглецеву стрічку наноситься адгезійне покриття. Нанесення імпрегната після просочення 40-50мас. %. Після сушки нанесення імпрегната зменшується до 30-35мас. %. Сушку проводять при температурі 373 - 400К в об'ємі сушарної камери.

Другий етап - просочення вуглецевої стрічки звязуючим. Нанесення звязуючого після просочення 60-70мас. %. Після просушування нанесення звязуючого складає до 45-55 мас. %. Просушування препрега здійснюють при температурі 348-358К в об'ємі сушарної камери.

Технологічна схема установки для отримання препрега на основі волокон із захисним покриттям представлена на рис. 5.8.



1 - бобіна з ВВ або тканиною; 2 - натягувач; 3 - направляючі ролики; 4, 6 - просочувальний пристрій з контактними роликами; 5 - шахта для сушки гарячим повітрям; 7 - імпрегнат; 8 - звязуюче (СФ - 010+ГМТА + C_2H_5OH); 9 - приймальна бобіна, що тягне

Рисунок 5.8 - Технологічна схема отримання препрега на основі волокон із захисним покриттям

У технологічній схемі пропонується реалізувати процес просочення із застосуванням контактного ролика.

Зміна нанесення просочуючих рідин (імпрегната і звязуючого) на армуючому наповнювачі регулюється кутом охоплення просочуючого ролика, який змінюється опусканням або підйомом контактних роликів.

Кількісні показники готового препрега після просушування відповідали наступним значенням:

- вміст імпрегната 30-35мас.%;
- вміст звязуючого 45-55мас.%;
- вміст летючих 1,2-3,3мас.%;
- міра затвердіння $\alpha = 5-8\%$.

При дослідженні процесів просочення наповнювача на основі вуглецевої стрічки контактними роликками встановлено, що механізм капілярного змочування в змозі забезпечити якість просочення.

Термін зберігання препрега на основі вуглецевої стрічки не більше 14 діб при 295K і відносній вологості до 70%.

5.5 Методи формування виробів з композиційних матеріалів

5.5.1 Формування за допомогою еластичної діафрагми

Формування за допомогою еластичної діафрагми припускає вакуумування об'єму формованої заготівлі і створення зовнішнього тиску, що забезпечує ущільнення формованої заготівлі ВКМ. До цього методу відносяться вакуумне формування, гідростатичне формування і автоклавне формування.

Вакуумне формування полягає у викладенні на технологічній поверхні заготівлі виробу на основі волокнистого наповнювача і звязуючого. Викладення може бути реалізоване по "сухому" або "мокрому" методах. Укладанню на заготівлю виробу розділового шару, газопроникного шару і еластичної діафрагми. Розділовий шар захищає заготівлю від приформуванню до неї газопроникного шару. Еластична діафрагма герметично відділяє об'єм заготівлі від атмосфери.

На еластичній діафрагмі встановлюється патрубок, який з'єднується з вакуумною системою. В процесі формування у вакуумну

систему віддаляються низькомолекулярні летючі, які складаються з пари розчинника звязуючого і продуктів його затвердіння. Атмосферний тиск створює контактне зусилля формування, відповідне 0,1МПа.

Гідростатичне формування припускає використання гідростатичної установки, гідростат, що включає, систему подачі рідкого робочого середовища, систему нагріву робочого середовища і систему її циркуляції.

Гідростат є посудиною високого тиску, який створюється рідким робочим середовищем.

У гідростат поміщається заготовка ВКМ для формування. Заготівля знаходиться на технологічній поверхні, закрита розділовим шаром, газопроникним шаром і еластичною мембраною.

Об'єм між технологічною поверхнею і еластичною мембраною з'єднується з системою вакуумування.

Процес формування полягає у вакуумуванні об'єму заготівлі, створенні в гідростаті необхідного тиску робочої рідини, нагріві робочої рідини до температури, достатньої для затвердіння звязуючого.

При гідростатичному формуванні заготівлі мають високі механічні характеристики, низьку пористість і високу щільність. Проте цей метод має ряд техніко-економічних недоліків. Рідке робоче середовище обумовлює корозію елементів оснащення і гідростата, вимагається висока витрата теплової енергії для нагріву як робочого рідкого середовища, так і елементів гідростатичної установки.

Найбільш вільний від цих недоліків метод автоклавного формування. Для цього методу вимагається автоклав - посудина високого тиску, в якій робочим середовищем є або повітря або інертний газ.

Підготовка заготівлі до автоклавного формування відповідає технології гідростатичного формування. Проте в цьому методі нагрівання заготівлі і контактний тиск формування забезпечується газовим середовищем.

5.5.2 Пресування заготівель

Пресування заготівель припускає призначення і управління температурою, тиском і часом витримки. Крім того на якість композиційного матеріалу в пресованому виробі істотний вплив чинять температура пресматеріалу і пресформи при завантаженні, швидкість підйому температури, число і тривалість підпресовувань, характер дії зусилля, що докладається, швидкість і умови охолодження виробу (у пресформі або поза нею, під тиском або без тиску і так далі).

Режими пресування різних виробів з одного і того ж пресматеріалу залежать від вимог до матеріалу в цьому виробі (механічна міцність, діелектричні властивості, стабільність геометричної форми і розмірів, герметичність і так далі) і умов їх експлуатації.

Пресування може бути реалізоване двома способами: литному пресуванню і прямому пресуванню.

Литне пресування може бути реалізоване методом продавлювання через фільтру на пришивному пресі або методом шнекування з використанням шнека. Для литного пресування використовується пресмаса на основі порошкоподібних або рубаних волокнистих наповнювачів в суміші з порошкоподібним твердим або рідким звязуючим.

Пряме пресування припускає використання пресформи, що складається з матриці і пуансона. Матриця забезпечує зовнішні поверхні формованої заготівлі, а пуансон - внутрішні. Для прямого пресування використовується пресмаса, аналогічна литному пресуванню. Крім того, для прямого пресування можуть використовуватися пресматеріали на основі листових матеріалів у вигляді тканин, стрічок, полотен, повсті, просоченої звязуючим.

Температурний режим прямого пресування задається в ступінчастому виді з витримками в діапазоні розм'якшення звязуючого, начало процесу затвердіння і витримкою на максимально заданій температурі. Максимальна температура визначається типом звязуючого і повинна забезпечити міру його затвердіння не нижче 95%.

Час витримки задається з розрахунку вирівнювання температури за усім обсягом формованої заготівлі на усіх східцях температурного режиму.

Процес збільшення тиску пресування здійснюється з декількома розвантаженнями, необхідними для видалення зі звязуючого органічних розчинників у вигляді парової фази, а також низькомолекулярних летючих - продуктів затвердіння звязуючого. Якісне видалення з формованої заготівлі усіх летючих речовин забезпечує мінімальну пористість заготівлі і високі фізико-механічні характеристики.

Максимальний тиск пресування визначає щільність матеріалу заготівлі, його фізичні і механічні характеристики.

5.5.3 Формування заготівель методом намотування

Намотування застосовується для формування заготівель виробів у вигляді осесиметричних і осенесиметричних тонкостінних оболонок, товстостінних труб і конусів, не оболонкових сітчастих або стержньових конструкцій.

Для намотування використовуються армуючі наповнювачі у вигляді стрічок, складених з ниток або джгутів, тканинних стрічок або тканин. В процесі укладання на технологічну поверхню армуючий наповнювач просочується рідким звязуючим і реалізується "мокре" намотування. Якщо в якості намотуваного матеріалу використовується препрег, то реалізується "сухе" намотування.

Для укладання армуючого наповнювача створюють технологічну поверхню - оправки, які повторюють внутрішню поверхню формованого виробу.

Оправки бувають цілісними, розбірними, руйнованими, такими, що розчиняються і виплавляються.

Цілісні і розбірні оправки зазвичай виконуються з металів. Руйновані оправки зазвичай формуються на основі гіпсу, армованого гнучким канатом. Витягання каната забезпечує руйнування оправки і витягання її з внутрішнього об'єму сформованної заготівлі.

Оправки, що розчиняються, виготовляються з наступних матеріалів:

- евтектичні солі, які методом лиття в оболонкові форми утворюють заготівлі оправок, а для витягання з сформованної заготівлі розчиняються в гарячій воді;
- розчинного гіпсу, з якого методом лиття отримують оправки, а витягають з сформованих виробів розчиненням у воді.

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

По характеру укладання армуючої стрічки на технологічну поверхню (оправки) методи намотування класифікуються таким чином:

1. Рядове кільцеве намотування. Воно застосовується для намотування циліндричних або слабokonічних заготівель виробів (див. рис. 5.9). Реалізується намотування шляхом обертання оправки, на яке з бобіни сходять армуюча стрічка. Бобіна зрушується уздовж осі опракування з величиною подачі S .

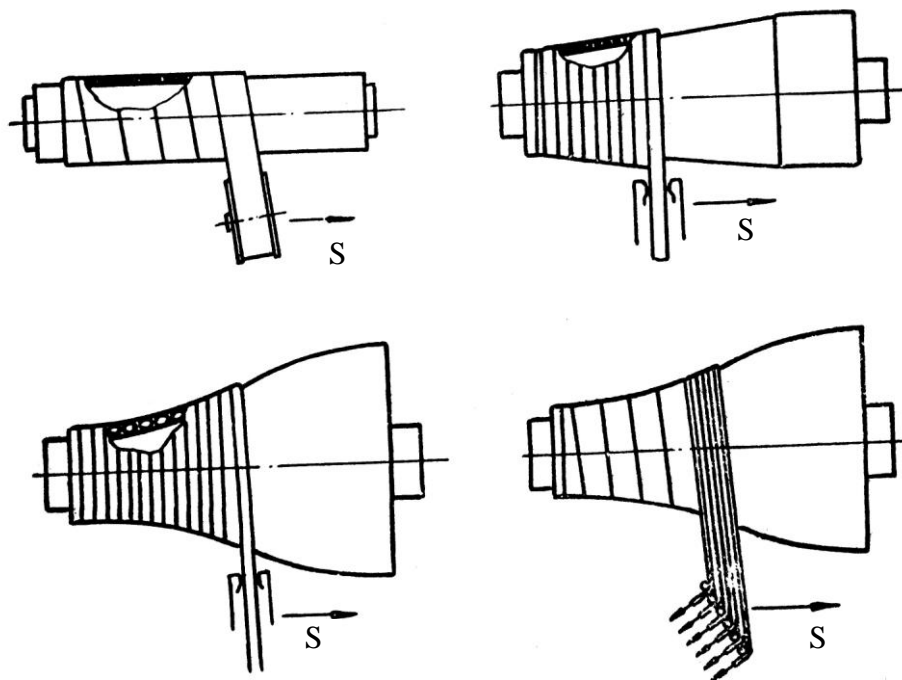
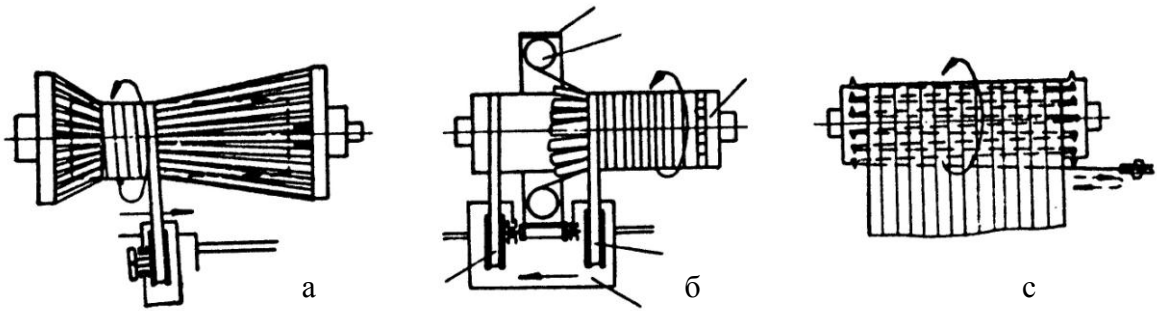


Рисунок 5.9 – Схеми рядового кільцевого намотування

2. Пряме кільцеве намотування. Це намотування відповідає рядовому кільцевому намотуванню, у якого величина подачі $S=0$.

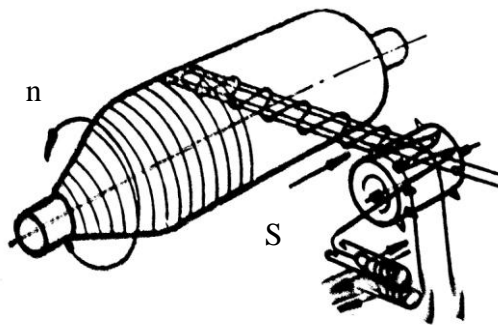
3. Подовжньо-поперечне намотування. Подовжньо-поперечне намотування (ППН) представляє комбінований метод одночасного укладання коаксіальних (уздовж осі оправки) і кільцевих (перпендикулярно осі оправки) шарів (див. рис. 5.10).



а - схема диференціальних переходів; б - поєднаних переходів; с - технологічна концентрація переходів

Рисунок 5. 10 – Методи подовжньо-поперечного намотування

4. Локальне подовжньо-поперечне намотування. Локальна ППН реалізується по методу ХГИ, коли укладається рядовим кільцевим намотуванням армуюча стрічка обмотується додатковою стрічкою (див. рис. 5.11).



S - величина подачі; n - швидкість обертання технологічної поверхні

Рисунок 5. 11 – Схема локального подовжньо-поперечного намотування по методу ХГИ

6. Спиральне намотування. Спиральне намотування реалізується укладанням армуючої стрічки на технологічну поверхню по лініях геодезичної кривизни або по лініях рівного відхилення від лінії

геодезичної кривизни (рис. 5.12). Для реалізації спірального намотування вимагається виконання кінематичних умов, схема яких представлена на рис. 5.13.

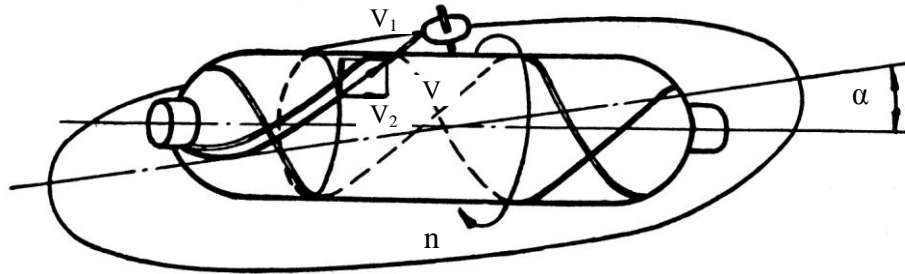
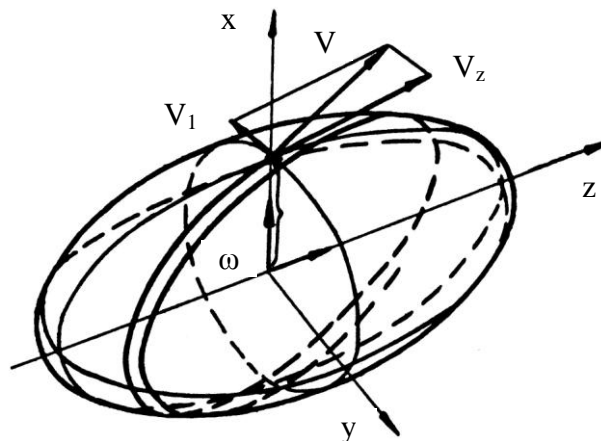


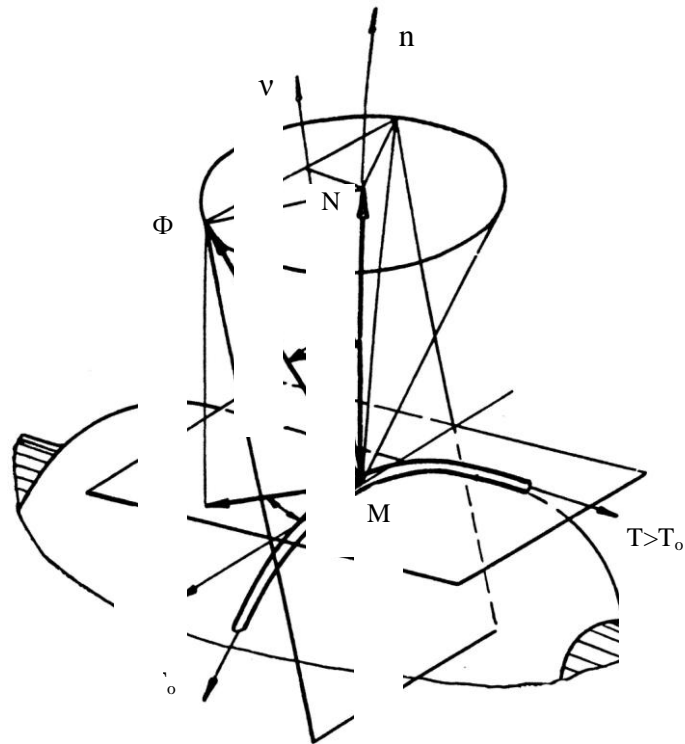
Рисунок 5.12 - Схема спірального намотування виробу типу довгого "кокона"



V - швидкість укладання волокна; V_1 , V_z - проекції швидкості в кільцевому і осьовому напрямі; ω - швидкість обертання технологічної поверхні

Рисунок 5.13 – Кінематичні умови укладання армуючих волокон на технологічній поверхні

Окрім кінематичних умов потрібне виконання вимог по рівновазі армуючої стрічки на технологічній поверхні. Схема сил в умовах рівноваги армуючої стрічки на технологічній поверхні представлена на рис. 5.14.



T, T_0 - зусилля натягів волокон; n - сила тертя; N - нормаль до поверхні; F - результуюча сила реакції поверхні
 Рисунок 5.14 - Аналіз сил в умовах рівноваги перетягуючих волокон на шорсткій технологічній поверхні

Особливий інтерес представляють необолонкові конструкції, які виходять методом намотування (див. рис. 5.15).

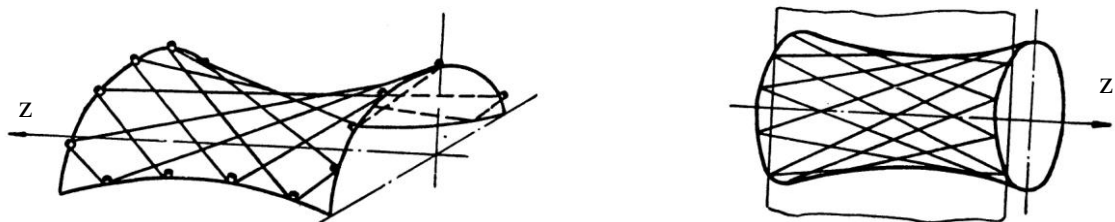


Рисунок 5.15 – Схеми армування необолонкових конструкцій

Технологічні складнощі і особливі методи апаратурного виконання застосовуються для намотування неосисиметричних виробів. На рис. 5.16 представлені схеми намотування торових і спірально-гвинтових оболонок.

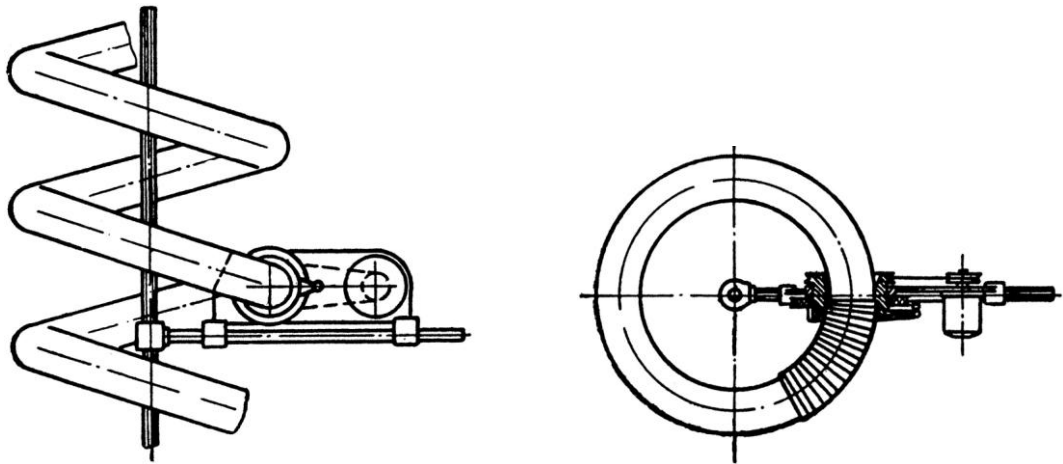
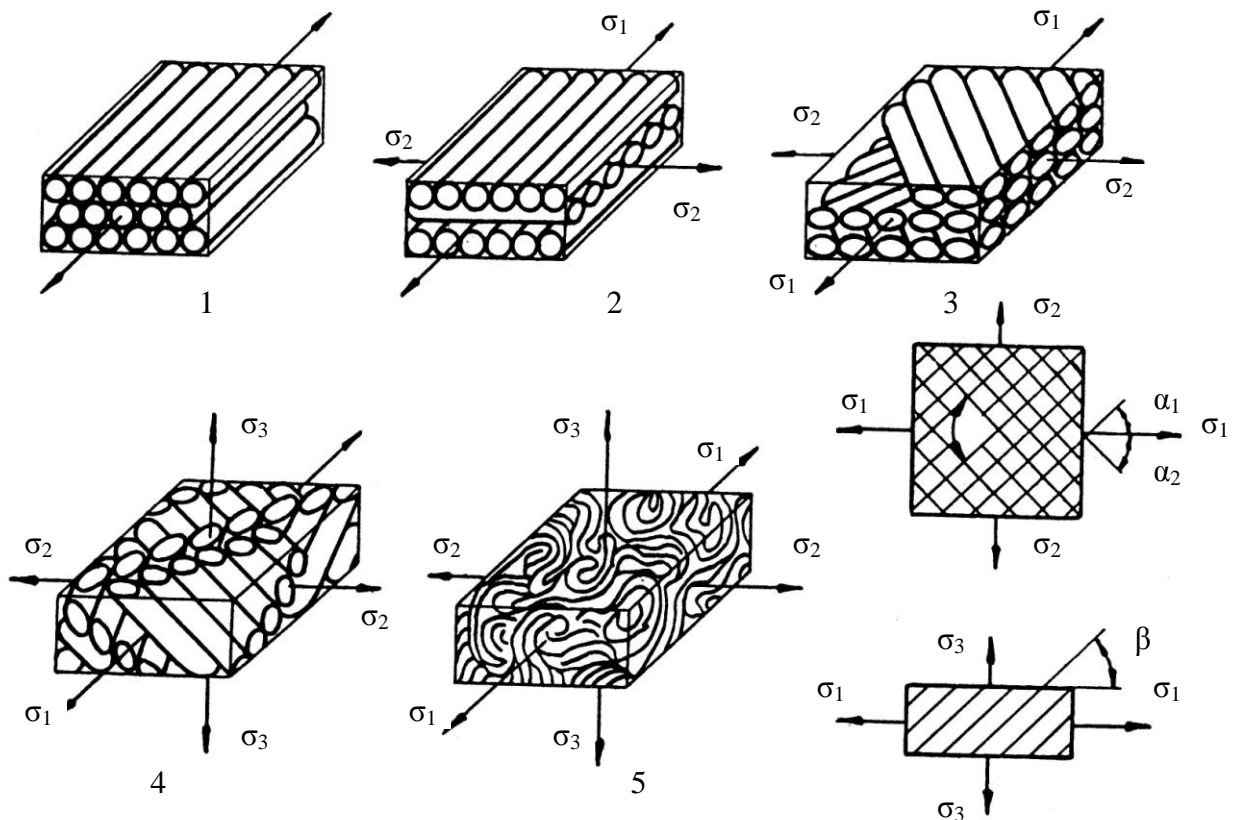


Рисунок 5.16 – Спосіб формування торових і спіральних гвинтових оболонок

Сформованні заготівлі виробів на основі волокнистого наповнювача і полімерної матриці є анізотропними матеріалами. Залежно від схеми розташування волокон в об'ємі заготівлі композиційні матеріали бувають (див. рис. 5.17) :



1 - трансверсально-ізотропна; 2, 3 - ортотропні; 4 - 4D - армовані; 5 - ізотропні; $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ - головна напруга

Рисунок 5.17 - Схеми армування волокнистих композиційних матеріалів

- трансверсально - ізотропними;
- ортотропними;
- ізотропними;
- багатонаправленими (4D - армовані).

Схема армування вибирається з умов рівної міцності виробу при заданій системі зовнішніх навантажень, які створюють розподіл напруги за об'ємом матеріалу виробу.

5.6 Затвердіння звязуючих

Процеси затвердіння звязуючих мають три характерні стадії. Проте з позицій кінетики зручніше виділяти тільки два етапи, що відрізняються фізичним станом затверджуючого звязуючого. Перший етап співпадає з першою стадією і характеризується зміною в'язкості затверджуючої композиції за рахунок утворення розгалужених макромолекул.

Другий етап включає другу і третю стадії затвердіння і характеризується створенням і розвитком полімерної просторової сітки. При цьому звязуюче повністю втрачає в'язкість і перетворюється у в'язкопружне або в'язкоеластичне тіло.

Механізм першого етапу затвердіння звязуючих може виявитися дуже непростим. Відхилення від вибраної схеми служитиме незалежною ознакою явищ, що не враховуються, які можуть бути істотні для реальних затверджуючих звязуючих.

Проста схема першого етапу задає стаціонарну швидкість затвердіння W_0 у виді:

$$W_0 = \left(k_p \cdot k_u^{\frac{1}{2}} \cdot f^{\frac{1}{2}} / k_0^{\frac{1}{2}} \right) \cdot I^{\frac{1}{2}} \cdot M, \quad (5.1)$$

- де k_u , k_p и k_0 - константи швидкостей ініціації, зростання і обриву;
 I - концентрація ініціатора;
 M - концентрація мономера;
 f - ефективність ініціації.

Енергія активації першого етапу процесу затвердіння E виражається у виді:

$$E = \frac{1}{2}E_u + \left(E_p - \frac{1}{2}E_0 \right), \quad (5.2)$$

де E_u , E_p и E_0 - енергія активації елементарних реакцій ініціації, зростання і обриву ланцюга відповідно.

Співвідношення (5.1) справедливе тільки для початкового етапу. Воно не може, бути використано при глибоких мірах перетворення з утворенням гетерофазних областей. Поява гетерофазних областей пов'язана з утворенням полімеру, нерозчинного в реакційній суміші.

На другому етапі процесу затвердіння звязуючих формується тривимірна сітка - гель. Момент утворення гелю характеризується деякою критичною мірою перетворення β^* , що відповідає переходу від початкової стадії затвердіння до кінцевої. Іноді і при $\beta < \beta^*$ можливо утворення локальних областей пов'язаних між собою молекулярних ланцюгів, які можуть бути названі мікрогельні.

З класичної теорії гелеутворення виходить, що критичне значення коефіцієнта розгалуженості α^* , що відповідає точці гелеутворення, рівне:

$$\alpha^* = \frac{1}{f-1}, \quad (5.3)$$

де f - середньоарифметичне значення функціональності молекул, що утворюють розгалуження.

Зв'язок між α і мірою перетворення груп типу $A(\beta_A)$ і груп типу $B(\beta_B)$ виражається як:

$$\alpha = \frac{r\beta_A^2 \rho}{1 - r\beta_A^2 \langle -\rho \rangle} = \frac{\beta_B^2 \rho}{r - \beta_B^2 \langle -\rho \rangle} \quad (5.4)$$

де r - коефіцієнт залежності:

$$r = N_A/N_B;$$

N_i - загальна кількість групи типу i ;

ρ - доля реакційноздатних груп, що належать поліфункціональним молекулам, в загальному числі таких груп в системі.

При еквімольному співвідношенні груп А і В коефіцієнт, $r=1$, $\beta_A=\beta_B$ і, отже, буде виконана рівність:

$$\beta^* = \beta_A^* = \beta_B^* = \sqrt{\frac{\alpha^*}{\rho \alpha^* (1-\rho)}} \quad (5.5)$$

Детальніша методика визначення α^* в точці гелеутворення викладена в монографії Иржака, Розенберга і Еніколопяна.

У загальному випадку кінетика затвердіння звязуючих обумовлюється сукупністю великого числа одночасно протікаючих реакцій. Заздалегідь не ясно, яка з цих реакцій є лімітуючою і визначає зміну властивостей реологій затверджуючого звязуючого.

Зазвичай про кінетику реакцій затвердіння судять по зміні хімічних, фізичних або механічних параметрів. До хімічних параметрів можна віднести концентрації тих або інших реагентів, виділення низькомолекулярних летючих речовин, молекулярна маса полімеру, що утворюється, відносна доля нерозчинної фракції гелю.

До фізичних параметрів, безпосередньо пов'язаних з кінетикою затвердіння звязуючих можна віднести зміну в'язкості звязуючого, питому теплоту реакції затвердіння, зміну модуля пружності, щільності або об'єму, обумовлювані термохімічними усадками.

Усі ці параметри не дають еквівалентних результатів, оскільки відбивають хід різних одночасно протікаючих реакцій. У зв'язку з цим різні стадії процесу затвердіння можуть найточніше описуватися тими параметрами, які мають на цій стадії найбільшу зміну.

У загальному випадку процес затвердіння звязуючих може бути описаний кінетичним рівнянням:

$$\frac{d\beta}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\beta) \quad (5.6)$$

де k_0 - предекспонента;
 E - ефективна енергія активації процесу;
 $f(\beta)$ - кінетична функція;
 β - поточна міра перетворення.
Часто кінетичну функцію задають у виді:

$$f(\beta) = k_0(1 - \beta)^n, \quad (5.7)$$

де n - емпірична константа.

Співвідношення (5.6) задовільно описує кінетику затвердіння фенолформальдегідних і епоксидних звязуючих.

Для фенолформальдегідних звязуючих енергія активації складає 96 кДж/міль, а для епоксидних - знаходиться в межах 80,4 - 71,4 кДж/міль.

При затвердінні звязуючих затверджувачами з високою функціональністю на завершуючих етапах швидкість реакції зменшується не лише за рахунок вичерпання реакційних груп, але і за рахунок обмеження рухливості молекул. Цей факт призводить до фактичної зупинки процесу затвердіння при неповній конверсії реакційних груп.

Кінетичне рівняння такої реакції має вигляд:

$$\frac{d\beta}{dt} = k_0(1 - \beta)^n(1 - \xi\beta), \quad (5.8)$$

де ξ - безрозмірний параметр, що враховує ефект автогальмування реакції.

Процеси затвердіння ряду багатофункціональних реакційноздатних олігомерів не достатньо точно описуються рівняннями типу (5.8). В той же час для таких олігомерів встановлено, що кінцева величина міри перетворення є функцією температури затвердіння. Це пояснюється характерною незавершеністю реакції затвердіння. Внаслідок цього кінетичне рівняння процесу затвердіння записується у виді:

$$\frac{d\beta}{dt} = k(1 - \beta) + C\beta - \xi\beta \quad (5.9)$$

де C, ξ - параметри, що враховують процеси автоприскорення і автогальмування відповідно.

З аналізу рівнянь (5.6), (5.8) і (5.9) витікає, що рівняння (5.9) є найбільш загальним, таким, що враховує одночасно чинники ускладнюючі процеси (5.6) і (5.8).

У реальних технологічних процесах затвердіння звязуючих здійснюється при зміні температури. Розподіл температури описується рівнянням нестационарної теплопровідності.

Процеси другого етапу затвердіння описуються кінетичним рівнянням типу (5.6). Тоді повна система нестационарної кінетики затвердіння запишеться у виді:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a\nabla^2 T - \frac{1}{C_p} \frac{\partial q}{\partial t}; \quad (5.10)$$

$$\frac{d\beta}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\beta)$$

де T - температура;
 a - коефіцієнт теплопровідності;
 C_p - питома теплоємність;
 q - питома теплота реакції;
 ∇^2 - оператор Лапласа.

Систему (5.10) необхідно доповнити початковими і граничними умовами:

$$\beta_{|t=0|} = \beta_0; \quad (5.11)$$

$$T_{|t=0|} = T_0; \quad T_{r=0} = T_w,$$

де β_0 - початкова міра перетворення;

T_0 - початковий розподіл температури по об'єму затверджуючого звязуючого;

T_w - температура, яка задана на поверхні затверджуючого матеріалу.

Припускаючи, що коефіцієнт теплопровідності і питома теплоємність мало змінюються в результаті реакції затвердіння, система нестационарної кінетики затвердіння стає не пов'язаною. В цьому випадку можливе роздільне рішення рівнянь теплопровідності і кінетичного рівняння. Рішення рівнянь нестационарної теплопровідності для широкого кола практичних завдань викладені в монографії А.Г. Бутковського.

Значний інтерес представляють окремі випадки рішення кінетичного рівняння в системі (5.10).

Припускаючи, що кінетична функція має вигляд $f(\beta) = (1 - \beta)^n$, можна встановити зв'язок $\beta(t)$ і $T(t)$ за відсутності теплообміну з довкіллям. Нехай Q - сумарний тепловий ефект реакції, тоді:

$$\frac{dT}{dt} = Q / C \cdot \rho \beta, \quad (5.12)$$

де C і ρ - питома теплоємність і щільність затверджуючого звязуючого.

При незначній зміні $C \cdot \rho$ за рахунок реакцій затвердіння можна записати:

$$\beta = \frac{T - T_0}{T_m - T_0}; \quad (5.13)$$

$$T = T_0 + (T_m - T_0) \beta, \quad (5.14)$$

де T_0 і T_m - температури які характеризують стан звязуючого при $\beta=0$ и $\beta=1$, відповідно.

Замінивши в кінетичному рівнянні β на його значення по формулі (5.13), отримаємо:

$$\frac{dT}{dt} \frac{1}{T_m - T_0} \left(\frac{T_m - T_0}{T_m - T} \right)^n = k_0 e^{-\frac{T}{RT}}. \quad (5.15)$$

У простому випадку можна прийняти температуру і кінетичну функцію у виді:

$$\begin{aligned} T &\approx T_0 + \alpha t; \\ f &\approx (1 - \beta)^n. \end{aligned} \quad (5.16)$$

Тоді рішення рівняння (5.15) запишеться:

$$\frac{\beta}{1 - \beta} = \int k_0 \exp \left[-\frac{E}{R(T_0 + \alpha t)} \right] dt.$$

Після обчислення інтеграла в правій частині рівняння, отримаємо:

$$\frac{\beta}{1 - \beta} = \frac{RT_0^2 k_0}{\alpha E} \left\{ e^{-\frac{E}{RT_0}} - \left(1 + \frac{\alpha T_0}{T_0} \right) e^{-\frac{E}{R(T_0 + \alpha T)}} - E_i \left(-\frac{E}{R(T_0 + \alpha T)} \right) + E_i \left(-\frac{E}{RT_0} \right) \right\}, \quad (5.17)$$

де $E_i(x) = \int_0^\infty \frac{e^{-y}}{y} dy$ - функція Ейлера.

Із співвідношення (5.17) досить просто знайти $\beta(t)$, Іноді виникає необхідність визначення параметрів кінетичного рівняння по відомих значеннях $\beta(t)$. В цьому випадку вдається отримати лінійне співвідношення:

$$\ln \left(\frac{\beta}{1 - \beta} \right) = \ln \delta_0 + F(t) \quad (5.18)$$

$$\text{де} \quad \delta_0 = T_0 \frac{k_0}{\alpha}; \quad F(t) = \ln \int_0^t \exp \left(-\frac{E}{R(T_0 + \alpha t)} \right) dt.$$

Встановлюючи дослідним шляхом залежність значення δ_0 і $F(t)$ від β , не важко визначити k_0 і E .

При затвердінні композиційних матеріалів на реакції затвердіння звязуючого впливе наповнювач. Вплив наповнювача можна врахувати вступом додаткових функцій, залежних від об'ємної концентрації армуючих елементів. З урахуванням викладеного, кінетичне рівняння може бути записане у виді

$$\frac{d\beta}{dt} = k_1 f_1(\beta) (1-\beta)^n + k_2 f_2(\beta) \beta^m (1-\beta)^n, \quad (5.19)$$

де P - концентрація наповнювача;

k_1 і k_2 - константи швидкостей реакції у присутності елементів наповнювача;

$f_1(\beta)$ і $f_2(\beta)$ - функції, що відбивають вплив наповнювача.

Кінцевий етап процесу затвердіння характеризується створенням і розвитком тривимірної сітки. Основними параметрами, що характеризують кінцевий етап затвердіння, є в'язкопружні і пружнопластичні характеристики звязуючого, термохімічні ефекти і втрата ваги (для звязуючих, які затверджуються по реакції поліконденсації).

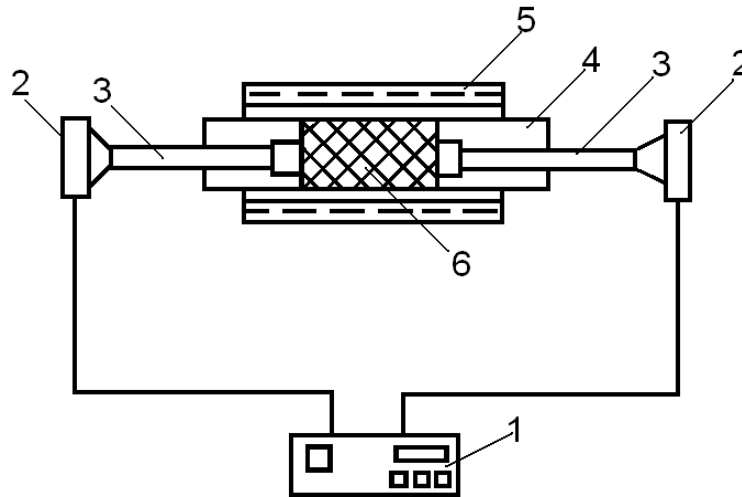
Для визначення в'язкопружних характеристик затверджуючого звязуючого можливе використання ультразвукових коливань. В цьому випадку схема випробувань показана на рис. 5.18.

Як зразок використовується композиція, що складається з P об'ємних доль армуючих елементів і $(1-P)$ об'ємних доль звязуючого. Динамічний модуль затверджуючої композиції можна визначити по формулі:

$$E = \rho V^2, \quad (5.20)$$

де ρ - об'ємна щільність композиції;

V - швидкість поширення ультразвука.



1 - прилад типу УК-10П; 2 - ультразвукові перетворювачі; 3 - хвилеводи; 4 - кварцева трубка; 5 - нагрівач; 6 - затверджуюча композиція

Рисунок 5.18 - Схема випробувань за визначенням швидкості поширення ультразвукових коливань

Швидкість поширення ультразвуку визначається:

$$V = L / (\tau - \tau_m), \quad (5.21)$$

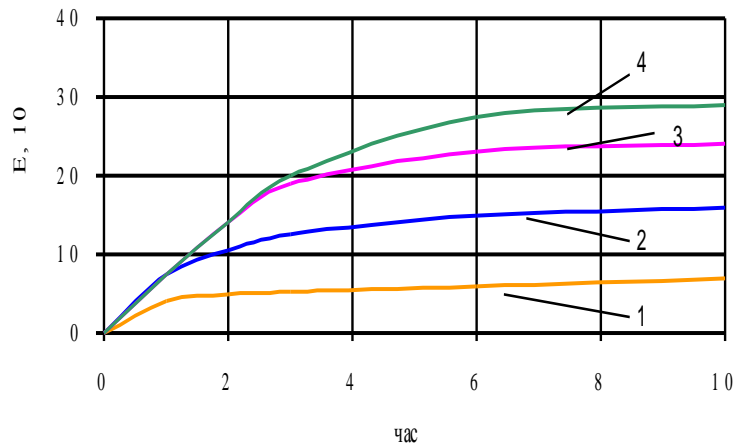
де L - довжина зразка;
 τ - вимірний час проходження ультразвуку;
 τ_m - "мертвий" час.

Як параметр затвердіння можна використовувати відносну зміну динамічного модуля, який для незначної зміни щільності звязуючого можна записати у виді:

$$\beta \equiv \delta E = \frac{E_t}{E_{t_0}} = \frac{\tau_0 - \tau_m}{\tau_t - \tau_m}, \quad (5.22)$$

де t_0 і t - початковий і поточний моменти часу.

Отже, проводячи дослідження процесу затвердіння при різних температурах, по формулах (5.22) визначимо зміну параметра β залежно від часу затвердіння.



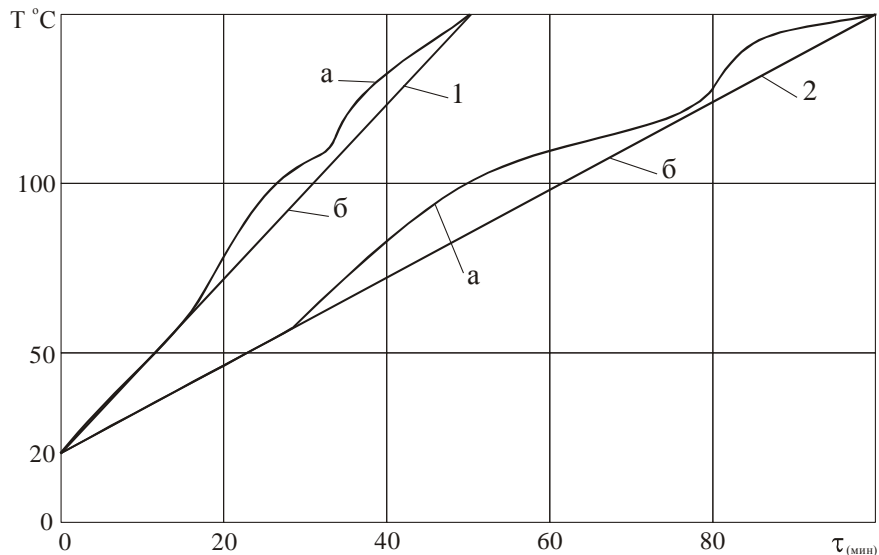
1 – 90°C, 2 – 110°C, 3 – 130°C, 4 - 150°C

Рисунок 5.19 - Зміна модуля пружності від часу нагріву в процесі затвердіння звязуючого СФ – 010

Однією з важливих характеристик процесу затвердіння є теплові ефекти. Для дослідження теплових ефектів використовується диференціальний термічний аналіз. З цією метою використовується диференціальна термопара, що має два термоспая. У кожному із спаїв виникає ЕДС, спрямовані один назустріч одному. При цьому вимірювальний прилад фіксує різницю ЕДС, а, отже, перевищення температури одного термоспая відносно температури іншого спаю. Якщо один термоспай помістити в ємність з імітатором звязуючого (олігомер без затверджувача), а інший - в ємність з звязуючим і нагрівати їх за однакових умов, то при активізації процесу утворення тривимірної молекулярної сітки температура затверджуючого звязуючого буде відмінною від температури імітатора. Вимірювальний прилад реєструватиме різницю цих температур.

Точність виміру різниці температур багато в чому залежить від ідентичності кількості суміші в обох місткостях, від збігу геометрії місткостей, місця розташування спаїв термопари. Для фіксації місця розташування термоспаїв вони мають бути закріплені по центру місткостей.

Досліди з використанням диференціальної термопари можна проводити при постійній швидкості нагріву (рис. 5.20).



а - крива екзотермічного ефекту; б - лінія нагріву; 1, 2 - швидкість нагріву 2,5 і 1,3 град/хв відповідно

Рисунок 5.20 - Кінетичні криві екзотермічного ефекту процесу затвердіння звязуючих при зростанні температури

З аналізу кривих (рис. 5.20) виходить, що метод диференціальної термопарі ефективний для опису процесів, що відбуваються на початку процесу затвердіння. Кінцева стадія затвердіння, що характеризується дифузійними і стеричними обмеженнями, обумовлює незначні теплові ефекти, і не досить ефективно оцінюється методами диференціальної термопарі.

При оцінці теплоти реакції виходять з рівняння поширення температурного поля з урахуванням об'ємних джерел тепла:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{1}{C_p} \frac{\partial q}{\partial t}, \quad (5.23)$$

де T - температура звязуючого;
 a - коефіцієнт теплопровідності;
 C_p - питома теплоємність;
 q - питома теплота реакції.

Поширення температурного поля за об'ємом імітатора звязуючого (немає процесу затвердіння) описується рівнянням:

$$\frac{\partial T_u}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \quad (5.24)$$

Вважаючи, що в процесі затвердіння значення a і C_p змінюються трохи, і віднімаючи з (5.23) рівняння (5.24), отримаємо:

$$\frac{\partial \Delta T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 \Delta T}{\partial x^2} + \frac{1}{C_p} \frac{\partial q}{\partial t}, \quad (5.25)$$

де ΔT - свідчення диференціальної термопари.

Після інтеграції (5.25) отримаємо:

$$q \cong \frac{8a C_p S}{h^2}, \quad (5.26)$$

де h - товщина затверджуємої композиції;

$S = \int_0^{\infty} \Delta T|_{x=h/2} dt$ - площа, між віссю часу і диференціальною термограмою (рис. 5.20).

Отже, питома теплота (5.26) ефективно описує процес затвердіння звязуючих і може бути визначальним параметром:

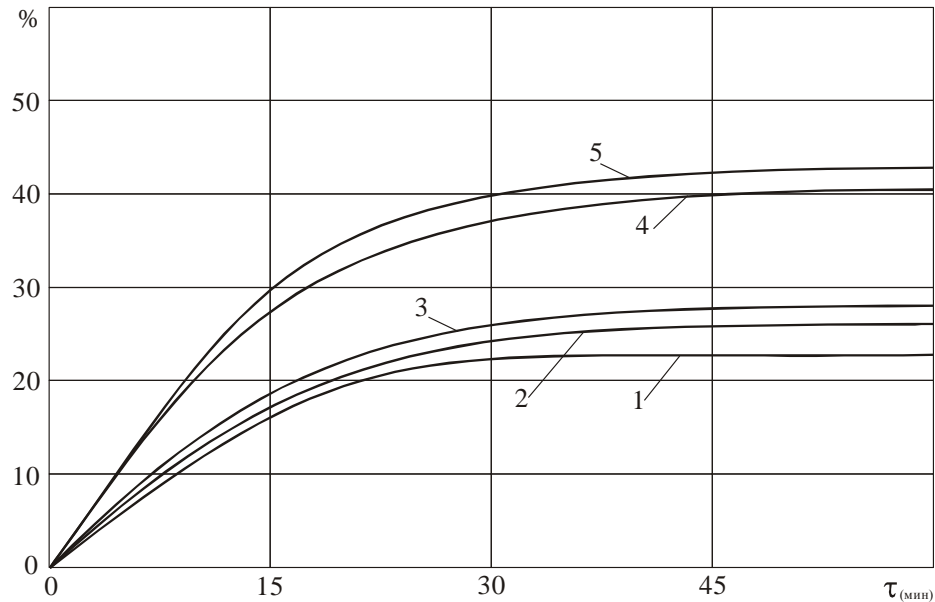
$$\beta(t) \equiv q(t). \quad (5.27)$$

За даними рис. 5.20 при швидкості нагріву $2,5^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ величина $S(t) = 570^{\circ}\text{C}\cdot\text{хв}$, а для швидкості нагріву $1,3^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ - $S(t) = 1120^{\circ}\text{C}\cdot\text{хв}$. Така відмінність характеризується швидкістю і величиною міри затвердіння. При низьких швидкостях нагріву швидкість затвердіння стає вище і міра затвердіння при цьому підвищується.

При затвердінні звязуючих по реакції поліконденсації відбувається виділення низькомолекулярних летючих речовин. Процес виділення летючих також характеризує міру затвердіння звязуючих. Для дослідження втрат ваги в процесі затвердіння використовується термогравіметричний аналіз. Суть його полягає в безперервному

контролі за зміною маси затверджуючого звязуючого при постійній температурі або постійній швидкості нагріву.

Характерні криві зміни маси затверджуючої смоли феноло-формальдегідної СФ- 010 з затверджувачем гексаметилентетраміном (ГМТА) представлені на рис. 5.21.



1 - 70°C; 2 - 80°C; 3 - 90°C; 4 - 110°C; 5 - 120°C

Рисунок 5.21 - Залежність відносної зміни маси затверджуючого звязуючого (СФ- 010 + ГМТА) в ізотермічних умовах

Сумарна зміна маси зразка $m(T, t)$ складається з суми втрат за рахунок випару розчинника $m_c(T, t)$ і виділення летючих в результаті реакції поліконденсації $m_n(T, t)$:

$$m(T, t) = m_c(T, t) + m_n(T, t). \quad (5.28)$$

З аналізу (5.28) виходить, що процес поліконденсації характеризує тільки другий член правої частини $m_n(T, t)$. Тому необхідно знайти явну залежність цього члена від температури і часу процесу. Для цього необхідно продиференціювати (5.28) за часом t , використовуючи основну гіпотезу формальної кінетики, представити сумарну швидкість масовитрат у виді:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = k_c (m_c^{np} - m_c) + k_n (m_n^{np} - m_n) \quad (5.29)$$

де m_c^{np} і m_n^{np} - граничні масовитрати за рахунок випару розчинника і виділення низькомолекулярних продуктів реакції поліконденсації відповідно.

Після інтеграції (5.29) отримаємо:

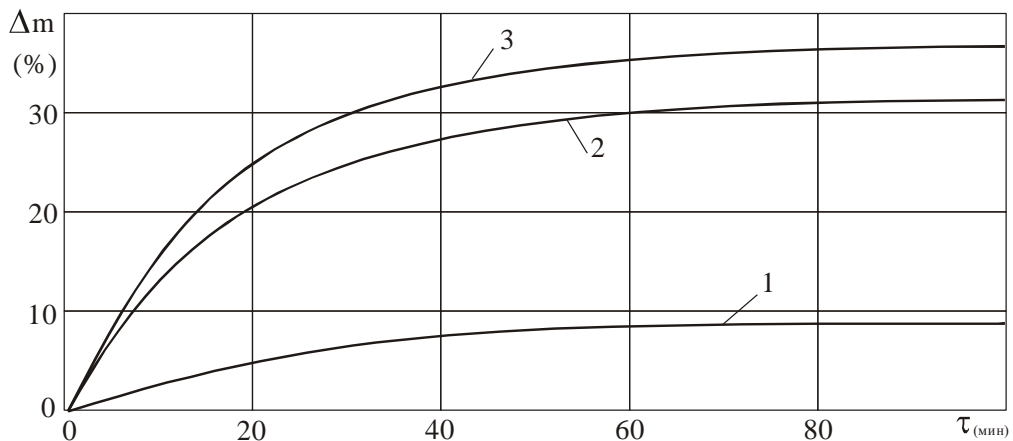
$$m(t) = m_c^{np} (1 - e^{-k_c t}) + m_n^{np} (1 - e^{-k_n t}) \quad (5.30)$$

Використовуючи дослідні дані, представлені на рис. 5.21, методами регресивного аналізу, нескладно набути наступних значень постійних у формулах (5.29) і (5.30):

$$m_c^{np} = 28 \% ; \quad k_c = k_{c0} e^{-\frac{E_c}{RT}} = 1,54 \cdot 10^3 \cdot e^{-\frac{6030}{T}} ;$$

$$m_n^{np} = 19,8 \% ; \quad k_n = k_{n0} e^{-\frac{E_n}{RT}} = 7,15 \cdot 10^3 \cdot e^{-\frac{31086}{T}} .$$

На рис. 5.22. представлені криві, отримані розрахунком по співвідношеннях (5.29) і (5.30), а також дослідні значення для температури 90°C. Зрівняння розрахункових і дослідних значень свідчить про можливість практичного використання вказаного підходу.



1 - втрати маси за рахунок поліконденсації; 2 - втрати маси за рахунок випару; 3 - сумарні втрати маси

Рисунок 5.22 - Криві сумарних втрат маси і їх складових

Враховуючи (5.29) і (5.30) як критерій міри затвердіння можна прийняти масовитрати, обумовлені виділенням низькомолекулярних продуктів за рахунок реакції поліконденсації:

$$\beta \approx m_n(t) \approx m_n^{\text{id}} \left(1 - e^{-k_n t} \right). \quad (5.31)$$

Співвідношення (5.30) і (5.31) параметрично описують різні стадії затвердіння звязуючих. Приймаючи для них кінетичну модель в найбільш загальному вигляді (5.9), розглянемо методику визначення параметрів k , C і ξ .

Інтегруючи (5.9) по β в межах від нуля до β в і за часом в межах від нуля до t , отримаємо:

$$e^{k\delta t} = \frac{(1 + C\beta)^{1-\gamma} \cdot (1 - \gamma\beta)^{\gamma+C}}{(1 + \beta)^{\gamma C}}, \quad (5.32)$$

де $\delta = (1 + C)(1 - \gamma)(\gamma + C)$.

Після логарифмування (5.32) і нескладних перетворень отримаємо:

$$t = A \ln(1 + C\beta) + B \ln(1 - \gamma\beta) - D \ln(1 + \beta), \quad (5.33)$$

де $A = C(1 - \gamma) / k\delta$;
 $B = \gamma(1 + C) / k\delta$;
 $D = (\gamma + C) / k\delta$.

Набуваючи значень $\beta(t)$ у виді (5.31), викладена методика дозволила набути наступних значень:

$$\begin{aligned} C &= 1,677; \\ \gamma &= 1,040; \end{aligned} \quad (5.34)$$

$$k = 0,1036 \cdot 10^{22} \cdot e^{\frac{17898}{T}},$$

де T - абсолютна температура.

Враховуючи (5.34) рівняння (5.9) запишеться у виді:

$$\frac{d\beta}{dt} = 0,1036 \cdot 10^{22} \cdot e^{\frac{17898}{T}} \left(-\beta \right)^{-1,677} \left(-1,040\beta \right)^{-1}. \quad (5.35)$$

Використовуючи співвідношення (5.33) досить просто визначити час, необхідний для завершення процесу затвердіння до заданого значення β при температурі T .

5.7. Процес карбонізації ВКМ

Під процесом карбонізації полімерів мають на увазі перетворення полімерних молекул на вуглецевий залишок, що відбувається при дії температури. В процесі карбонізації розриваються відносно неміцні зв'язки органічної молекули, відщепляються групи атомів, які виділяються у вигляді летючих продуктів. Одночасно виникають нові, міцніші вуглець - вуглецеві зв'язки. Таким чином, для карбонізації характерні безперервне видалення неуглецевих елементів.

При розробці процесу карбонізації полімерних вуглекомполімерів виникає ряд труднощів, пов'язаних з формою виробів, технологією виготовлення вуглепластикової заготовки і можливостями устаткування для карбонізації. Важливе значення мають економічні показники процесу карбонізації.

Головним питанням технології карбонізації є: температурний режим нагріву, вибір захисного середовища, стабілізація форми виробів і вимоги екологічної безпеки.

Використання електричних печей реторт дозволяє вирішувати більшість вказаних питань і нині є оптимальним рішенням, використовуваним у вітчизняній і міжнародній практиці.

Для завершення процесу утворення вуглецевої матриці досить температури 1073 - 1173К.

Вибір захисного середовища визначається вимогою мінімального (чи повної відсутності) окислення поверхні матеріалу і забезпеченням необхідних умов тепловіддачі усього завантаження печі. Для цих цілей використовували азот і вуглецевий дисперсний матеріал з необхідними властивостями.

Основні параметри режимів карбонізації полімерних вуглекомполімерів приведені в таблиці 5.3, захисне середовище азот і коксова засипка.

Таблиця 5.3 - Основні параметри технології карбонізації полімерних вуглекомполімерів

Стадії карбонізації	Температура, °С	Швидкість нагріву (охолодження), °С/мин
I	20 – 120	20 – 30
	120 – 250	15 – 18
II	150 – 450	8 – 10
	450 – 600	5 – 8
III	600 – 850	8 – 12
	850 – 950	8 – 10
IV	950 – 70	7 – 9

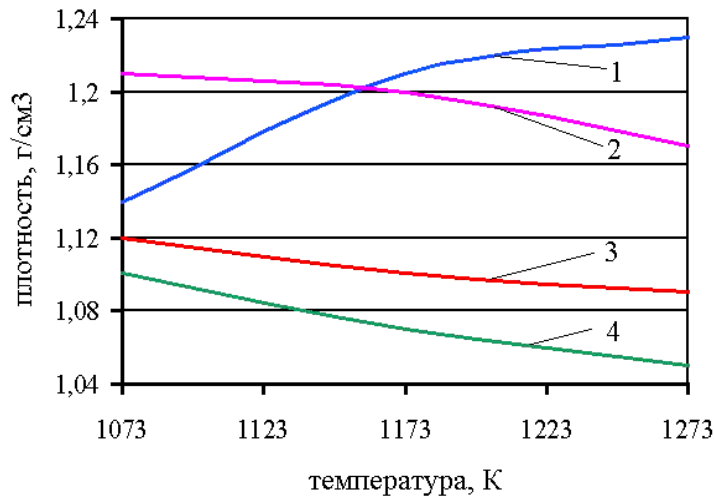
Технологічні параметри першої стадії знайдені експериментально і забезпечують термостабілізацію полімерної матриці вуглекомполімера: завершення затвердіння зв'язуючого (СФ - 010 ГОСТ 18694 - 80, отверджувач - гексаметилентетрамін ГОСТ 4381 - 83Е); стабільність вмісту функціональних груп в ланках макромолекул; високу монолітність і міцність. Перераховані чинники сильно впливають на вихід коксу, стабільність форми і розмірів матеріалу виробів після завершення карбонізації.

Друга стадія карбонізації починається при температурі 573 - 623К і характеризується інтенсивним виділенням CO_2 ; С; H_2O . Швидкість підйому температури повинна забезпечити видалення з об'єму матеріалу низькомолекулярних речовин без значного зростання їх тиску усередині матеріалу виробів. Одночасно відбувається значне збільшення доли вуглецевих атомів об'єднаних в ароматичних блоках від 34% в полімері до 74% в частково карбонізованій матриці.

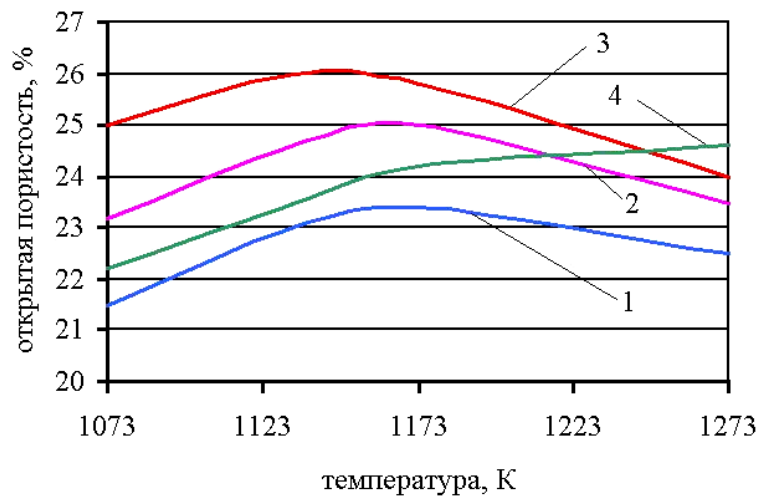
Третя стадія карбонізації починається з температури 873К і закінчується при 1123К, забезпечуючи завершеність процесу структурної перебудови за усім обсягом матеріалу.

В процесі карбонізації вуглекомполімерів реалізуються процеси, що обумовлюють зміну їх щільності і пористості. Міра зміни цих характеристик залежить від зовнішнього середовища і швидкості

підйому температури. Залежність щільності і відкритої пористості від температури карбонізації в різних середовищах представлена на рис. 5.23.



а)



б)

1 - азот, $V = 12^{\circ}\text{C}/\text{хв}$; 2 - азот, $V = 20^{\circ}\text{C}/\text{хв}$; 3 - коксова засипка, $V = 12^{\circ}\text{C}/\text{хв}$; 4 - коксова засипка, $V = 20^{\circ}\text{C}/\text{хв}$

Рисунок 5.23 - Залежність щільності (а) і відкритої пористості (б) від температури карбонізації в різних середовищах

Карбонізація в газовому захисному середовищі - азоті (криві 1 і 2 рис. 5.23) дозволяє отримати щільність до $1,22\text{г}/\text{см}^3$ при швидкості нагріву $12^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ і $1,17\text{г}/\text{см}^3$ при швидкості нагріву $20^{\circ}\text{C}/\text{хв}$. У цих умовах загальна пористість складає $22,5\%$ і $23,5\%$.

Карбонізація в коксовій засипці (криві 3 і 4 рис. 5.23) забезпечує отримання щільності при швидкості нагріву $12^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ - $1,09\text{г}/\text{см}^3$ і при

швидкості $20^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ - $1,05\text{г}/\text{см}^3$. Пористість в цих умовах складає 24% і 24,5% відповідно.

Четверта стадія - охолодження. Головне завдання цієї стадії - забезпечити збереження форми виробу при термічній усадці.

Пориста структура карбонізованих вуглецевих композитів має складний розподіл пор по розмірах. Для визначення розподілу пор по значеннях ефективних діаметрів і об'єму пор застосовують різні методи.

Розподіл пор по ефективному радіусу може бути реалізований методами: капілярної дефектоскопії ($r_{\text{эф}} > 0,1\text{мкм}$), капілярної проникності ($0,01 \leq r_{\text{эф}} \leq 100\text{мкм}$), адсорбційно - структурний ($0,0003 \leq r_{\text{эф}} \leq 0,05\text{мкм}$), малокутового розсіяння ($0,0005 \leq r_{\text{эф}} \leq 0,7\text{мкм}$), газовою або рідинною пікнометрії ($0,0002 \leq r_{\text{эф}} \leq 0,001\text{мкм}$). Найбільш ефективним методом є метод ртутної порометрії ($0,0015 \leq r_{\text{эф}} \leq 800\text{мкм}$), який знайшов найбільш широке поширення.

Для дослідження пористої структури найефективніше використовується метод ртутної порометрії.

На рис. 5.24 приведені результати дослідження пористої структури вуглецевого карбонізованого матеріалу.

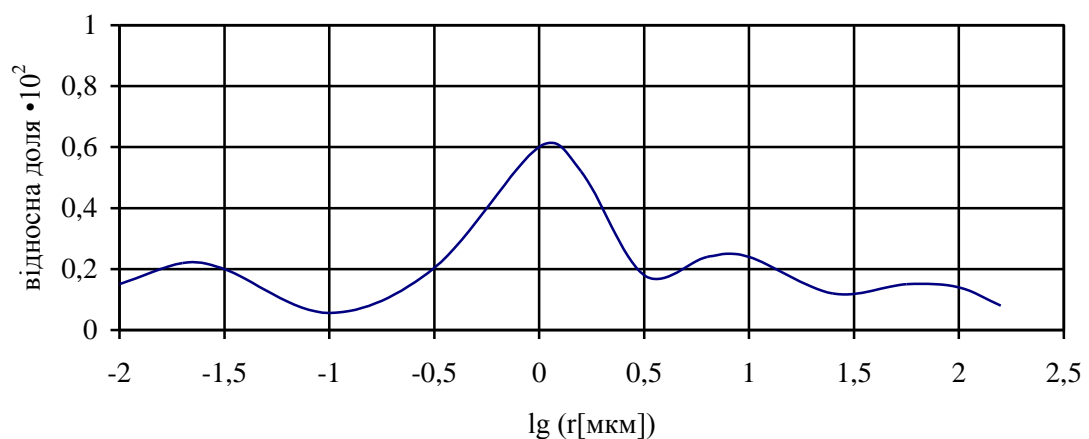


Рисунок 5.24 - Диференціальна крива розподілу пор по еквівалентних радіусах вуглецевого карбонізованого композиту

На рис. 5.24 приведена диференціальна крива розподілу об'єму пор по еквівалентних радіусах. Максимуми на кривих показують, що переважають пори певного розміру. Пори з радіусом в діапазоні від 0,01

до 0,1мкм складають 17%, з радіусом від 0,1 до 2,5мкм - 48%, 2,5 до 25мкм - 23% і пори з розмірами від 25 до 200мкм – 12%.

5.8 Ущільнення пористих композиційних матеріалів з газової фази

5.8.1 Характеристики пористої структури

Композиційні матеріали є неоднорідними тілами, що мають розгалужену пористу структуру. При цьому армуючі елементи можуть утворювати жорсткий каркас, а також бути окремими частками у вигляді зерен, коротких або безперервних волокон.

Композиційні матеріали з пористою матрицею отримуються, наприклад, в результаті процесів карбонізації вуглепластиків на основі фенолоформальдегідних звязуючих. Для таких композиційних матеріалів характеристики пористої структури відповідають класифікації М. М. Дубинина. У рамках цієї класифікації виділяють три типи пор :

- мікропори, що мають ефективний радіус $r < 10^{-9}$ м;
- перехідні пори, $r = 10^{-9} - 10^{-7}$ м;
- макропори, $r > 10^{-7}$ м.

Композиційні матеріали на основі жорстких каркасів формуються на основі стрижнів з вуглецевих волокон або вуглецевих джгутів з утворенням структур типу 3D, 4D і тому подібне. До подібних композитів можна віднести матеріали з об'ємно-пов'язаними або об'ємно-тканинними армуючими каркасами. Такі армуючі каркаси мають подвійну структуру пор. Армуючі елементи каркасів (вуглецеві стрижні, джгути або вуглецеві нитки) мають мікропори, перехідні пори і макропори. Безпосередньо каркас має транспортні пори, ефективний радіус яких може знаходитися в межах від 10^{-4} до 10^{-2} м. Така пориста подвійна структура чинить значний вплив на процес газофазного ущільнення.

Композиційні матеріали, отримані газофазним ущільненням начально-незв'язаних часток у вигляді зерен, коротких або безперервних волокон добре описуються глобулярною моделлю. Структура армуючих

елементів таких матеріалів виходить шляхом пресування сухих порошків, коротких або безперервних волокон, а також намотування сухих вуглецевих волокон на оправляння, що формує. Основними параметрами глобулярної моделі є діаметр глобул (d) і число контактів глобули з сусідніми глобулами (n).

У будь-якій корпускулярній системі проміжки між частками утворюють звивисту систему пор з розширеннями, яке чергуються із звуженнями. Така корпускулярна система може описуватися однорідною моделлю, яка має постійні параметри d і n , або неоднорідною, для якої вказані параметри є змінними. При цьому для матеріалів з формою часток, відмінною від сферичної, вводиться коефіцієнт форми.

Для глобулярної моделі об'ємна відносна пористість безпосередньо пов'язана з мірою армування співвідношенням

$$\varepsilon = 1 - \mu ,$$

де ε - об'ємна відносна пористість;

μ - об'ємна міра армування.

При однакових діаметрах волокон усіх напрямів і відстані між найближчими точками перерізів двох сусідніх волокон, рівним h , об'ємна міра армування задається формулою

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

де $\mu_{\text{кр}}$ - об'ємна міра армування для укладання волокон, що ідеалізується;

d - діаметр волокон.

Реальні композиційні матеріали є системою з багатьма складними каналами, що розрізняються по розмірах і формі. Тому неможливо дати точний опис реальної пористої структури. Для наближеного вираження використовують якісні і кількісні характеристики.

Основними якісними характеристиками пористої структури матеріалів є:

- форма бічної поверхні пори;
- конфігурація поперечного перерізу;
- профіль пори в подовжньому розрізі;
- звивистість порового каналу;
- взаємне з'єднання пор;
- взаємне розташування пор або елементів каркаса тіла;
- зв'язаність елементів між собою;
- мікрорельєф поверхні стінок пор.

Форма бічної поверхні пори визначається елементами каркаса тіла. Стінки пори можуть бути плоскими або криволінійними (сферичними, циліндричними, еліптичними і так далі).

Поперечний переріз пори в елементах простої форми має складну конфігурацію. Переріз реальної пори може наближатися до кола, еліпса, багатогранника з плоскими або криволінійними межами. Площа і форма перерізу значно змінюються уздовж осі пори.

Профіль пори в подовжньому розрізі може бути трубчастим, четочним (із звуженнями і розширеннями), сфероїдальним, пляшкоподібним.

Звивистість порового каналу визначається конфігурацією його осі, яка в загальному випадку буває дуже складною. Звивистість призводить до того, що дійсний шлях дифундуючої речовини виявляється більше довжини найпористішого тіла. За інших рівних умов матеріал з менш звивистими порами має кращі масопровідні властивості.

По взаємному розташуванню пори діляться на транспортні, які відкриті з обох боків, тупикові і закриті. Якщо відкриті і тупикові пори заповнюються при ущільненні з газової фази, то закриті залишаються без зміни.

По взаємному розташуванню пор (чи елементів тіла) розрізняють впорядковані структури, коли пори (елементи) орієнтовані певним чином по відношенню до поверхні тіла і одна до іншої, і неврегульовані, коли розташування пор (елементів) хаотичне.

За критерієм зв'язаності розрізняються тіла з неприйнятною і змінною структурою. Тілами із змінною структурою є шари сипкого матеріалу. У звичайних композиційних матеріалах не використовуються армуючі елементи із змінною структурою.

Мікрорельєф поверхні стінок пор визначається властивостями армуючих елементів тіла і способами його формування.

Найважливішими кількісними характеристиками пористої структури тіла є:

- загальна пористість;
- радіус пори;
- розподіл пор по розмірах;
- питома поверхня;
- коефіцієнт звивистості пор;
- масопровідність пористої структури.

Загальна пористість визначає сумарний об'єм пор усіх розмірів в одиниці об'єму або маси тіла і вимірюється відповідно в $\text{м}^3/\text{м}^3$ або $\text{м}^3/\text{кг}$

Розподіл пор по розмірах задається інтегральною або диференціальною функціями розподілу. Інтегральна функція дає відносну долю пор, що мають радіус менше або рівний поточному значенню r :

$$\varepsilon_r = F(r), \quad (5.36)$$

де $F(r)$ - інтегральна функція розподілу пор по радіусах.

Похідна по радіусу від функції $F(r)$ називається диференціальною функцією розподілу або щільністю розподілу пор по розмірах:

$$f(r) = \frac{dF(r)}{dr}. \quad (5.37)$$

Враховуючи вирази (4.1) і (4.2), загальна пористість визначається наступним інтегралом

$$\varepsilon = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{dF(r)}{dr} dr. \quad (5.38)$$

Для визначення функцій розподілу пор по розмірах використовуються сорбційні методи і метод ртутної порометрії. Сорбційним методом можна виміряти розмір пор в межах від 2×10^{-9} до 5×10^{-8} м, а ртутним - від 10^{-6} до 10^{-9} м, оптичною мікроскопією $> 10^{-6}$.

Питома поверхня $S_{уд}$ визначається як сумарна поверхня стінок пор в одиниці об'єму тіла або в одиниці маси тіла і має розмірність відповідно $\text{м}^2/\text{м}^3$ або $\text{м}^2/\text{кг}$. Питома поверхня залежить від пористості ε , розміру пор і форми елементів скелета тіла. Визначення питомої поверхні ґрунтується, найчастіше, на знаходженні об'єму сорбованих молекул деякого газу (зазвичай азоту) або пари, що покривають усю поверхню пор шаром в одну молекулу. Знаючи об'єм моношару, можна розрахувати величину питомої поверхні

$$S_{уд} = \frac{C_m}{M} \cdot N_A \cdot A_M \cdot 10^3, \quad (5.39)$$

де C_m - величина заповнення моношару (1кг сорбату на 1кг твердого тіла);

M - молекулярна маса сорбату;

N_A - число Авогадро;

A_M - площа поперечного перерізу молекул сорбату.

Коефіцієнт звивистості χ дорівнює відношенню довжини порового каналу до відстані між даними точками по прямій лінії. Зазвичай коефіцієнт звивистості задається співвідношенням

$$\chi = \frac{d\ell}{dx}, \quad (5.40)$$

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

Массопровідність пористої структури характеризує розподіл дифундуючої речовини за об'ємом тіла. При цьому розрізняють ізотропні структури, що характеризуються подібністю массопровідних властивостей по усіх напрямках, і анізотропні, такі, що мають різні коефіцієнти массопровідності по окремих напрямках.

Ізотропною массопровідністю володіють структури з нерегульованим розташуванням елементів скелета тіла, анізотропною - впорядковані структури, що мають регулярно укладені елементи, сумірні з розмірами тіла.

При ущільненні пористих матеріалів з газової фази найважливіше значення має транспортування реагуючого газу по його пористій структурі. Транспорт газу по пористій структурі визначається процесами дифузії і кінетикою взаємодії з поверхнею пор.

Дифузія може бути вільною або кнудсеновською. Яка з них обумовлює транспорт газу, залежить від співвідношення середньої довжини вільного пробігу молекул і діаметру пори. Якщо довжина вільного пробігу молекул набагато більше діаметру пор, тобто $\lambda/d_p \gg 1$, то має місце кнудсеновська дифузія; коли дотримується відношення $\lambda/d_p \ll 1$ - вільна дифузія; при $\lambda/d_p = 1$ механізм перенесення - змішаний.

При вільній дифузії газу розрізняють нормальну дифузію, що відбувається в порах, відкритих з обох кінців, і односторонню (стефанівську) - в закритих з одного кінця порах.

Стефанівська дифузія враховує конвективне перенесення газу, що виникає в цих умовах.

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

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

- де k - постійна Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К);
 R - універсальна постійна (8,314 Дж/моль К);
 P - тиск газу, Па;
 $d_{эф}$ - ефективний діаметр молекул газу, м;

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

m, M - маси молекули і молекулярна маса ($M = m \cdot N_A$).

У суміші різних газів довжина вільного пробігу молекул визначається формулою Максвелла

$$\ddot{\lambda}_A = \frac{1}{\pi \cdot (n_A \sigma_A^2 \sqrt{2} + n_B \sigma_{AB}^2 \sqrt{1 - \frac{M_A}{M_B}} + n_C \sigma_{AC}^2 \sqrt{1 + \frac{M_A}{M_C}} + \dots)}, \quad (5.41)$$

де $\sigma_{A,B} = 0,5 (\sigma_A + \sigma_B)$; $\sigma_{A,C} = 0,5 (\sigma_A + \sigma_C)$;

$\sigma_A, \sigma_B, \sigma_C$ - діаметри молекул газів A, B, C, \dots ;

M_A, M_B, M_C - маси молекул газів A, B, C, \dots ;

n_A, n_B, n_C - число молекул газів в 1 см^3 .

$$n = 9,656 \cdot 10^{18} P/T,$$

де P – тиск, Па.

Згідно кінетичної теорії газів коефіцієнт нормальної дифузії рівний:

$$D = \frac{1}{3} \ddot{\lambda} \cdot \vartheta, \quad (5.42)$$

де ϑ - швидкість руху молекул, $\vartheta = 145,51 (T/M)^{0,5}$.

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

Залежно від діаметру пори розрізняють твердотілу дифузію ($D_n < 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$), поверхневу дифузію ($D_n < 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$), кнудсенівську дифузію ($D_n \cong 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$) і вільну дифузію ($D_n \cong 10^{-5} \dots 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$).

Обмежені коефіцієнти дифузії, згідно С. П. Рудобашти, можна знайти з наступних рівнянь:

- для твердотілої дифузії:

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

- для поверхневої дифузії:

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

- для кнудсеновської дифузії:

$$D_\kappa^* = \frac{2r}{3} \sqrt{\frac{8R \cdot T}{\pi \cdot M}};$$

- для вільної дифузії:

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

де C - коефіцієнт, який залежить від природи газу.

Коефіцієнт дифузії в пористому середовищі можна виразити через коефіцієнт вільної дифузії рівнянням:

$$D^* = D \cdot \frac{N}{\chi} \cdot \frac{\pi \cdot d_n^2}{4}, \quad (5.43)$$

де N - число пор;

d_n - діаметр пор;

χ - коефіцієнт звивистості.

Якщо перенесення газу реалізується по механізму Кнудсена, то коефіцієнт дифузії визначається з рівняння:

$$D^* = 1,27 \cdot 10^3 \sqrt{\frac{T}{M}} \frac{N \cdot d_n^3}{\chi}. \quad (5.44)$$

Уілк для розрахунку коефіцієнтів дифузії в суміші газів, на підставі рівняння Максвелла-Стефана, отримав просте рівняння, що

дозволяє приблизно, але досить точно визначити кінематичний коефіцієнт дифузії компонента A_i у суміші компонентів $A, B, C, D \dots$:

$$D_{A_i} = \frac{1 - x_A}{\frac{x_B}{D_{A,B}} + \frac{x_C}{D_{A,C}} + \frac{x_D}{D_{A,D}} + \dots}, \quad (5.45)$$

де x_A, x_B, x_C - мольні частки компонентів $A, B, C, D \dots$ у суміші;

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

Розрахунок бінарних коефіцієнтів дифузії і коефіцієнта дифузії реагенту, контролюючого швидкість дифузії в системі, можна провести, використовуючи модифіковане рівняння Бирда, Гіршефельдера і Куртисса:

$$D_{A,B} = \frac{B \cdot T^{3/2}}{P \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot \Omega_{AB}} \left(\frac{M_A + M_B}{M_A \cdot M_B} \right), \quad (5.46)$$

де $B = 1,858 \cdot 10^{-3}$; T – температура, К;

P - тиск, атм;

Ω - інтеграл зіткнень для дифузії;

σ_{AB} - діаметр зіткнень, Å;

M_A, M_B - молекулярні маси речовин A і B .

У рівнянні (5.46) діаметр зіткнень задається формулою:

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2},$$

де σ_A, σ_B - діаметри молекул речовин A і B , Å.

Інтеграл зіткнень визначається співвідношенням

$$\Omega_{AB} = \frac{A}{(T^*)^B} + \frac{C}{\exp(D \cdot T^*)} + \frac{E}{\exp(F \cdot T^*)} + \frac{G}{\exp(H \cdot T^*)}, \quad (5.47)$$

$A = 1,06036$; $B = 0,15610$; $C = 0,19300$; $D = 0,47635$; $E = 1,03587$;
 $F = 1,52996$; $G = 1,76474$; $H = 3,89411$;

$$T^* = k \cdot T / \varepsilon_{AB}; \quad \varepsilon_{AB} = (\varepsilon_{AB} + \varepsilon_{AB})^{0,5}; \quad \varepsilon_A = 1,15 k T_k^A;$$

T_k^A - температура кипіння речовини А;

k - постійна Больцмана.

5.8.2 Формалізація гомогенно-гетерогенних процесів

Ущільнення пористих матеріалів є гомогенно-гетерогенним процесом, який супроводжується комплексом об'ємних реакцій і утворенням на нагрітих поверхнях твердої фази. Як реакційні гази використовуються вуглеводні. Найбільш широке застосування отримали процеси ущільнення з використанням природного газу.

Процес ущільнення пористих матеріалів шляхом осадження вуглецю з газової фази на нагрітих поверхнях може розглядатися як зростання нової фази. Основоположними роботами в цьому напрямі є відомі роботи П. А.Теснера. У його роботах утворення нової фази відбувається в результаті формування початкових зародків з наступним їх зростанням до повного заповнення поверхні, при цьому утворення зародків відбувається в точках поверхні, що мають максимальну енергію.

Значний вклад до теорії і практики утворення нової твердої фази заданої структури внесли роботи Б.В.Дерягина і Д.В.Федосеева, які розглядали цей процес з позицій теорії нуклеації і поверхневих явищ.

У загальному випадку процес утворення вуглецю з газової фази супроводжується складними хімічними і фізичними явищами, що відбуваються як в об'ємі, так і на нагрітій поверхні. При цьому тверда фаза вуглецю може утворюватися як при піролізі початкового реакційного газу, так і продуктів його розкладання в об'ємі реактора. Об'ємні процеси характеризуються системою взаємозв'язаних послідовних і паралельних реакцій. Дуже важливим є встановлення адекватної схеми протікання хімічних реакцій і їх механізмів.

Механізм складної хімічної реакції представляється деякою послідовністю елементарних реакцій, складання яких дозволяє отримати

стехіометричне рівняння хімічної реакції (підсумкове рівняння). Нині завдання за визначенням механізму і кінетики складних хімічних реакцій вирішуються експериментальними методами. Проте трапляється нагода серед висунених апріорі кінетичних моделей знайти одну, що якнайкраще відбиває істоту хімічного процесу. При цьому дуже важливим є вибір можливих механізмів протікання складної хімічної реакції і виведення кінетичних рівнянь. Інтуїтивні міркування не забезпечують обгрунтованого вибору повної системи елементарних реакцій. Тому виникає необхідність використання формалізованих методів рішення поставленого завдання. Формалізовані методи базуються на стехіометричному аналізі реакційної системи. Застосування стехіометричного аналізу дозволяє визначити усі можливі реакції серед усіх молекулярних видів реакційної системи і на їх основі побудувати можливий механізм складної хімічної реакції.

Для вирішення поставленого завдання вводиться ряд понять і визначень.

Атомними видами M_j^A ($j = 1, \bar{M}$) називаються частки реагентів, які не зазнають подальших перетворень в заданій сукупності хімічних реакцій.

Молекулярними видами M_j^B ($j = 1, \bar{N}$) називаються хімічні реагенти у вигляді початкових речовин, проміжних і кінцевих продуктів реакції.

Кожен молекулярний вид M_j^B ($j = 1, \bar{N}$) можна представити у вигляді цілочисельної лінійної комбінації атомних видів

$$M_i^B = \sum_{j=1}^M \alpha_{ij} \cdot M_j^A,$$

де α_{ij} - цілі числа, що визначають число атомних видів в молекулярних видах.

Усі реакції R_r серед безлічі молекулярних видів задаються співвідношенням

$$R_r = \sum_{i=1}^N \beta_{ri} \cdot M_i^B = 0, \quad r = 1, Q, \quad (5.48)$$

де β_{r_i} -раціональні числа, які називають стехіометричними коефіцієнтами;

Q - загальне число реакцій в системі.

У співвідношенні (5.48) негативні стехіометричні коефіцієнти відносяться до початкових речовин, позитивні коефіцієнти - до продуктів реакції.

Частина реакцій $R_l (l = l_1 / l_k)$ із загальної безлічі реакцій $R_r (r = 1, Q)$ вважаються незалежними, якщо не існує множників $\gamma_l (l = l_1 / l_k)$, не рівних нулю, для яких виконується тотожність

$$\sum_{l=l_1}^{l_k} \gamma_l R_l \equiv 0.$$

Число незалежних реакцій в заданій множині $\{R_r\}$ визначається рангом стехіометричної матриці $B = \{B_{ij}\}$.

З лінійної алгебри відомо, що ранг матриці визначається порядком базисного мінору, тобто найбільшим порядком, для якого існує відмінний від нуля мінор. Якщо в матриці вибрати S рядків і S стовпчиків, то мінором порядку S матриці називається детермінант матриці порядку S , утворений елементами, розташованими на перетині вибраних рядків і стовпчиків. Мінор порядку r називається базисним, якщо він відмінний від нуля, і увесь мінор порядку $r + 1$ дорівнює нулю або мінору порядку $r + 1$ взагалі немає.

Для визначення рангу матриці використовується метод елементарних перетворень. За допомогою цих перетворень домагаються того, щоб в провідному положенні (тобто по діагоналі матриці) були тільки одиниці, а зліва від них знаходилися тільки нулі. Тоді ранг матриці дорівнюватиме числу одиниць, що знаходяться в провідному положенні. Елементарні перетворення є операціями множення або ділення рядків на постійне число, а також складання, віднімання і перерастановки різних рядків або стовпців.

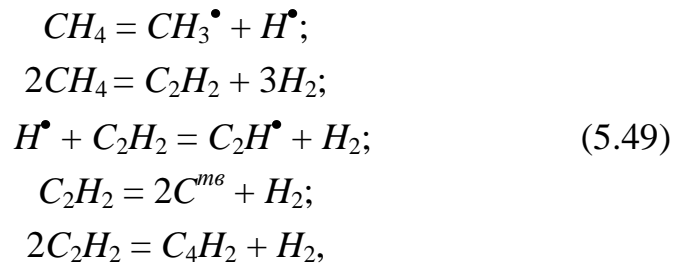
Після визначення рангу матриці вибирають лінійно незалежної реакції. Із стехіометричних рівнянь вибраних реакцій складається матриця, для якої з метою контролю правильності вибору реакцій

визначається ранг. При збігу рангів витікає, що вибрана система хімічних рівнянь дійсно є системою лінійно незалежних рівнянь.

Для опису кінетики складного хімічного процесу необхідно записати систему диференціальних рівнянь, що містить число рівнянь, рівне числу лінійно незалежних хімічних реакцій.

Ущільнення композиційних матеріалів на основі вуглецю найчастіше здійснюється піролізом природного газу. Хімічний склад природного газу досить складний, але основним його компонентом є метан. У зв'язку з цим увесь подальший розгляд математичного опису процесу виробляються при розгляді метану.

У об'ємі термохімічного реактора відбуваються реакції розкладання метану і утворення радикалів метилу CH_3^\bullet , етинілу $\text{C}_2\text{H}^\bullet$ і вуглеводнів різного хімічного складу. Радикали, утворені при розкладанні метану, є досить активними. Взаємодіючи один з одним і іншими вуглеводнями, вони чинять істотний вплив на кінетику процесу піролізу метану. У загальному випадку сукупність хімічних реакцій об'ємних процесів піролізу метану можна представити наступною схемою



де C^{m6} – технічний вуглець у вигляді зародкових утворень сажі.

Складаючи для системи (5.49) стехіометричну матрицю $\mathbf{V}\{\mathbf{V}_{ij}\}$, отримаємо

$$\hat{A} = \begin{vmatrix} -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ -2 & 0 & 1 & 0 & 0 & 3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}. \quad (5.50)$$

У матриці \mathbf{V} перший стовпчик складається із стехіометричних коефіцієнтів при молекулярному виді CH_4 , другий стовпчик при CH_3^\bullet ,

третьої стовпчик - при C_2H_2 , четвертий стовпчик - при C_2H^* , п'ятий - при C_4H_2 , шостий - при H_2 , сьомий - при $C_{ТВ}$, восьмий - при H^* .

Для визначення кількості лінійно незалежних реакцій необхідно другу сторону помножити на -1 . Після цього слід перший рядок помножити на 2 і відняти з другого.

Відкидаючи перший стовпчик і перший рядок, здійснюють елементарні перетворення з частиною матриці, що залишився. При цьому перший елемент першого рядка, що залишилася, перетворюють на одиницю, а інші елементи першого стовпчика перетворюють на нуль. Проводячи послідовно вказані дії, отримаємо:

$$\hat{A} = \begin{vmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & -1/2 & 0 & 0 & -3/2 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 3 & 4 & 0 \end{vmatrix}. \quad (5.51)$$

Перетворена матриця містить в провідному положенні п'ять одиниць, зліва від яких знаходяться нулі. Отже, ранг матриці B буде рівний п'яти, а система хімічних рівнянь (5.49) складається тільки з незалежних реакцій.

Систему рівнянь (5.49) можна записати у вигляді формалізованої схеми, що містить сукупність послідовних і паралельних реакцій, що мають місце в об'ємі реактора:

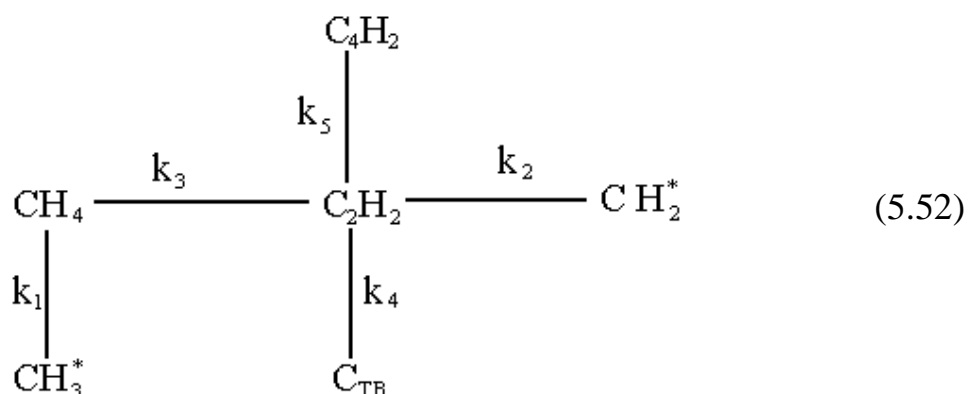
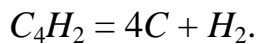
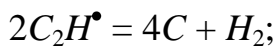
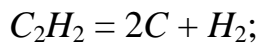
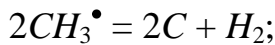


Схема (5.52) характеризує хімічні процеси, що відбуваються в об'ємі реакційного простору при ущільненні пористих композиційних матеріалів.

Метан і продукти його гомогенного розкладання (5.49) дифундують до поверхні композиту і в його пористу структуру. При цьому на усіх нагрітих поверхнях відбуваються гетерогенні реакції з утворенням твердої фази - піролітичного вуглецю або пірографіта.



Технічний вуглець C^{m6} , який утворюється в результаті гомогенного піролізу метану, також дифундує в пористу структуру композиційного матеріалу. При цьому порушується структура піролітичного вуглецю і, як наслідок, знижуються фізико-механічні властивості ущільненого композиту.

Для опису кінетики процесу гомогенного піролізу метану необхідно скласти п'ять диференціальних рівнянь, відповідних п'яти незалежним хімічним реакціям.

З цією метою введені наступні позначення: a - початкове число молей метану, що поступив в реактор; x, b, e, d, f - число молей тих, що утворилися $C_2H_2, CH_3^\bullet, C_2H^\bullet, C^{m6}, C_4H_2$ відповідно.

З урахуванням прийнятих позначень швидкості утворення продуктів гомогенного піролізу метану запишуться:

$$\frac{dx}{dt} = k_3 \cdot (a - x - b);$$

$$\frac{db}{dt} = k_1 \cdot (a - x - b);$$

$$\frac{d(d)}{dt} = k_2 \cdot (a - d - e - f); \quad (5.53)$$

$$\frac{de}{dt} = k_4 \cdot (a - d - e - f);$$

$$\frac{df}{dt} = k_5 \cdot (a - d - e - f),$$

де k_1, k_2, k_3, k_4, k_5 - константи швидкостей утворення $CH_3^\bullet, C^{m\bullet}, C_2H_2, C_2H^\bullet, C_4H_2$ відповідно.

З першого і другого рівнянь системи (5.53) отримуємо диференціальне рівняння піролізу метану:

$$\frac{d(x+b)}{dt} = (k_1 + k_3) \cdot (a - x - b) \quad (5.54)$$

Віднімаючи з першого рівняння системи (5.53) третє, четверте і п'яте рівняння, отримаємо диференціальне рівняння для швидкості розкладання ацетилену.

$$\frac{d(x-d-e-f)}{dt} = k_3 \cdot (a - x - b) + (k_2 + k_4 + k_5) \cdot (x - d - e - f). \quad (5.55)$$

Рівняння (5.53), (5.54) і (5.55) описують кінетичні процеси, що відбуваються в об'ємі термохімічного реактора при піролізі метану.

5.8.3 Моделювання процесів ущільнення

Ущільнення композиційних матеріалів піролітичним вуглецем здійснюється в проточних газофазних реакторах гомогенно-гетерогенного типу. Для таких реакторів важливе значення мають як хімічні реакції в середовищі реакційних газів, так і їх газодинамічні потоки. У зв'язку з цим моделювання процесу ущільнення повинне дозволяти отримувати повну картину усіх фізико-хімічних процесів, що відбуваються.

У газофазних реакторах гомогенно-гетерогенного типу реалізується конвективно-дифузійне перенесення маси реагуючого газу. Хімічні реакції в об'ємі реактора і на нагрітих поверхнях відбуваються за схемами, викладеними в (5.53).

Рівняння перенесення речовини в умовах хімічного перетворення в поточному середовищі представляються в наступному вигляді:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{q}_{\text{диф}i} + \operatorname{div} \vec{q}_{\text{конв}i} = q_{\text{хим}i}, \quad (5.56)$$

де ρ_i - парціальна щільність реагуючого компонента середовища;

$q_{\text{хим}i}$ - питома об'ємна продуктивність процесу хімічного перетворення;

$\vec{q}_{\text{диф}i}$ - вектор питомого потоку дифузійного перенесення маси i -того компонента;

$\vec{q}_{\text{конв}i}$ - вектор питомого конвективного перенесення i -того компонента.

Питома об'ємна продуктивність процесів хімічного перетворення визначається законами Ареніуса і діючих мас і може бути представлена співвідношеннями:

$$q_{\text{хим}i} = k_i \cdot \rho_1^{n_1} \cdot \rho_2^{n_2} \dots, q_N^{n_N}, \quad (5.57)$$

де k_i - константа швидкості хімічної реакції;

$N = \sum_{i=1}^N n_i$ - сумарний порядок реакції;

n_i - порядок реакції по i -тій речовині.

Вектор питомого перенесення маси i -тої речовини у разі дифузії і конвекції визначається співвідношеннями:

$$\vec{q}_{\text{диф}i} = -D_{iN} \cdot \nabla \rho_i ;$$

$$\vec{q}_{\text{конв}i} = \vec{U} \cdot \rho_i ,$$

де D_{iN} - коефіцієнт дифузії i -тої речовини в газовому середовищі з N компонентами, $\text{м}^2/\text{с}$;

\vec{U} - вектор швидкості газового потоку, $\text{м}/\text{с}$;

ρ_i - парціальна щільність $\text{кг}/\text{м}^3$;

$\nabla \rho_i = \text{grad } \rho_i$ - градієнт щільності, кг / (м³·м).

Загальна щільність середовища в окремих місцях реактора визначається сумою:

$$\rho = \sum_{i=1}^N \rho_i, \quad (5.58)$$

де N - кількість компонентів в середовищі.

Виходячи з вираження (5.58) витікає, що сумарне дифузійне перенесення усієї парціальної щільності повинне дорівнювати нулю.

$$\sum_{i=1}^N \text{div} \vec{q}_{\text{диф}i} = 0. \quad (5.59)$$

Умова (5.59) відповідає взаємності дифузійного перенесення компонентів середовища в одиничному об'ємі.

Сумарна продуктивність процесу хімічного гомогенного перетворення усіх речовин згідно із законом збереження маси також не може змінити загальної щільності середовища в одиничному об'ємі, тому:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} q_{\text{хим}i} = 0.$$

З виконання умов збереження загальної маси в одиничному об'ємі (5.58) слідує рівність:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\vec{U} \cdot \rho) = 0. \quad (5.60)$$

Рівняння (5.60) називається рівнянням сплошності поточного середовища. Воно справедливе за умови, що поточні маси середовища не мають розривів.

Іноді рівняння (5.56) записують через молярні концентрації реагуючих речовин, які пов'язані з парціальною щільністю співвідношеннями:

$$C_i = \frac{\rho_i}{M_i}, \quad (5.61)$$

де C_i - молярна концентрація;

M - молекулярна маса.

Для суміші газів молярні концентрації пов'язані з парціальними тисками:

$$C_i = \frac{P_i}{R \cdot T}, \quad (5.62)$$

де P_i - парціальний тиск;

T - абсолютна температура;

R - газова постійна ($R = 8,32$ кДж/моль·град).

Підставляючи співвідношення (5.57) з урахуванням рівняння (5.61) у вираження (5.56), отримаємо рівняння перенесення маси i -того компонента:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \text{div}(\vec{U} \cdot C_i - D_{iN} \cdot \nabla C_i) = k_i \cdot C_1^{n_1} \cdot C_2^{n_2} \dots C_N^{n_N}, \quad (5.63)$$

де $C_i = C_i(\vec{x}, t)$ - концентрація i -тої речовини;

\vec{x} - радіус-вектор даної точки;

t - час.

У тому випадку, коли відбувається хімічна взаємодія речовин і з'являється необхідність дослідження конвективно-дифузійного перенесення кожної речовини, складається система, яка містить N рівнянь типу (5.63), записаних для N концентрацій.

У разі застосування для ущільнення композитних матеріалів неізотермічних реакторів із змінним по довжині тиском до рівняння (5.63) необхідно додати рівняння конвективно-дифузійного перенесення хімічної енергії, рівняння поширення енергії за рахунок конвекції, дифузії, теплопровідності і випромінювання з урахуванням поглинання і внутрішніх джерел, а також рівняння перенесення імпульсів. Спільне рішення усіх рівнянь представляє складне завдання математичної фізики. Тому надалі розглядатиметься процес моделювання тільки для

ізотермічного проточного термохімічного реактора з постійним тиском. Для цих умов достатній розгляд тільки одного рівняння (системи рівнянь) конвективно-дифузійного перенесення маси з урахуванням хімічної взаємодії компонентів газової суміші.

Інтегрування рівняння (5.63) припускає, що відомі початкові і крайові умови. Початкові умови припускають розподіл концентрації за реакційним обсягом в початковий момент часу:

$$C(\vec{x}, 0) = C(\vec{x}). \quad (5.64)$$

В більшості випадків розподіл $C(\vec{x})$ приймається постійним.

Крайові умови визначають умови масообміну на межі сполучення реакційних газів і стінкою реактора. При цьому важливе значення мають умови хімічної взаємодії на межі, газопроникність межі, її шорсткість і так далі. По аналогії з теплопередачею виділяються чотири способи завдання граничних умов.

1. Крайова умова першого роду задає закон зміни концентрації біля поверхні твердого тіла:

$$C_n(t) = f(t), \quad (5.65)$$

де $f(t)$ - деяка функція від часу.

2. Гранична умова другого роду задає закон зміни щільності потоку маси біля поверхні тіла:

$$K_n \rho_0 \left. \frac{\partial C}{\partial \Pi} \right|_{\Pi} = f(t), \quad (5.66)$$

де K_n - коефіцієнт масопровідності біля поверхні тіла;

ρ_0 - уявна щільність твердого тіла;

Π - нормаль до поверхні тіла.

3. Гранична умова третього роду припускає, що щільність потоку маси в зовнішньому середовищі біля поверхні тіла виражається лінійним законом:

$$K_n \rho_0 \left. \frac{\partial C}{\partial \Pi} \right|_{\Pi} = \beta (C_n - C), \quad (5.67)$$

де β - коефіцієнт масовіддачі;
 C_n - концентрація у поверхні тіла.

4. Гранична умова четвертого роду виражає рівність потоків маси на межі сполучення двох середовищ з різною масопровідністю:

$$K_n^1 \rho_0^1 \left. \frac{\partial C^1}{\partial \Pi} \right|_{\Pi} = K_n^2 \rho_0^2 \left. \frac{\partial C^2}{\partial \Pi} \right|_{\Pi}. \quad (5.68)$$

де 1 і 2 - індекси, що характеризують перше і друге середовища.

У разі потреби в рівняння (5.65) -(5.68) додаються члени, що враховують додаткові потоки. Наприклад, термодифузійні або молярні потоки, потоки за рахунок хімічних гетерогенних процесів і тому подібне.

При ущільненні пористих тіл з газової фази в проточних реакторах граничні умови необхідно призначати виходячи з наявності ускладнюючих чинників. Структура поверхні пористого матеріалу має яскраво виражену неоднорідність. Сумарна масова щільність потоку реакційної суміші j_r на межі складається з суми:

$$j_z = q_n \cdot j_n + (1 - q_n) \cdot j_k, \quad (5.69)$$

де j_n - коефіцієнт відносної пористості поверхні, m^2/m^2 .

У представленні (5.69) щільність потоку реакційної суміші на каркас j_k визначиться

$$j_k = D \left. \frac{\partial C}{\partial \Pi} \right|_{\Gamma} = q_{г\text{хим}}, \quad (5.70)$$

де D - коефіцієнт дифузії;
 $q_{г\text{хим}}$ - швидкість гетерогенної хімічної реакції.

Якщо швидкість реакції задається першим порядком, то отримаємо співвідношення

$$q_{г\text{хим}} = k^2 \cdot C_0, \quad (5.71)$$

де k^e - константа швидкості;
 C_0 - концентрація у поверхні.

Для визначення щільності потоку реакційної суміші в об'єм пори необхідно розглянути завдання дифузійної кінетики в порах. В умовах стаціонарності рівняння дифузійного масопереносу реагуючого газу по довжині пори записується у виді

$$r \cdot D \frac{d^2 C}{dl^2} = 2k^e \cdot f^e(C), \quad (5.72)$$

де r - ефективний радіус пори;
 k^e - константа швидкості гетерогенної реакції по поверхні пори;
 $f^e(C)$ - кінетична функція гетерогенних процесів.
Для рівняння (5.72) граничними умовами будуть

$$\begin{aligned} C|_{l \rightarrow \infty} &= 0; \\ C|_{l \rightarrow 0} &= C_0. \end{aligned} \quad (5.73)$$

У цих співвідношеннях перша умова вимагає нульової концентрації у кінці нескінченно довгої пори, друге - умови на поверхні, причому C_0 - концентрація реагенту біля входу в пору.

У разі лінійності функції $f^e(C) \equiv C$ рівняння (5.71) буде звичайним диференціальним рівнянням другого порядку. Його рішення запишеться у виді

$$C = C_1 \cdot \exp(k_1 l) + C_2 \cdot \exp(k_2 l), \quad (5.74)$$

де C_1, C_2 - довільні постійні, визначувані із залученням співвідношень (5.72);

$k_{1,2}$ - коріння характеристичного рівняння:

$$k_{1,2} = \pm \sqrt{\frac{2k^e}{r \cdot D}}.$$

Для визначення довільних постійних використовуються граничні умови (5.73).

З першої умови (5.73) виходить, що $C_1 = 0$, а з другого – $C_2 = C_0$. Тоді рішення рівняння (5.74) запишеться у виді:

$$C = C_0 \cdot \exp(-2k^r / 2D)^{0.5} \cdot l. \quad (5.75)$$

Дифузійний потік в пору задається першим законом Фіка:

$$j_n = D \cdot F \frac{dC}{dl} \Big|_{l=0}, \quad (5.76)$$

де $F = \pi \cdot r^2$ – площа поперечного перерізу пори.

Диференціюючи рівняння (5.74) по l і підставляючи отримане вираження в рівняння (5.76), матимемо

$$j_n = -\pi \cdot r^2 \cdot C_0 \cdot D \cdot (2k^2 / r \cdot D) = -\pi \cdot C \cdot (2k^2 \cdot r^3 \cdot D). \quad (5.77)$$

З урахуванням виразів (5.77), (5.71) і (5.70) сумарна масова щільність потоку на межі, задана рівнянням (5.69), визначатиметься співвідношенням

$$j_z = C_0 \cdot (1 - q_n) \cdot k^2 - \pi \cdot q_n (2k^2 \cdot r^3 \cdot D). \quad (5.78)$$

Рівняння (5.78) задає стік реакційного газу на поверхні пористого тіла. Очевидно, що концентрація газового реагенту у поверхні змінюватиметься до тих пір, поки швидкості дифузії з об'єму реактора і стоку відрізнятимуться один від одного. З часом у поверхні встановиться стаціонарна концентрація реакційного газу, швидкості дифузії і стоку будуть рівні. Якщо прийняти лінійним закон зміни концентрації від ядра реактора до поверхні, то градієнт концентрації визначиться вираженням:

$$\frac{dC}{d\Pi} = \frac{C - C_0}{\delta}, \quad (5.79)$$

де δ - товщина дифузійного шару;

Π - нормаль до поверхні.

Умова стаціонарності запишеться у виді:

$$D \frac{dC}{d\Pi} = j_2 . \quad (5.80)$$

Підставляючи рівняння (5.78) і (5.79) у вираження (5.80), отримаємо співвідношення між концентраціями в ядрі потоку і на поверхні реактора:

$$C_0 = \frac{\beta \cdot C}{1 + (1 - q_n) \cdot k^2 - \pi \cdot q_n (2k^2 \cdot r^3 \cdot D)^{0,5}} , \quad (5.81)$$

де $\beta = D / \delta$ - константа швидкості дифузії.

Співвідношення (5.81) є кінцевим результатом методу рівнодоступних поверхонь Франк-Каменецького, уточнений двохпотоковим наближенням для пористих тіл.

Рішення системи (5.63) для газотермічних процесів, заданих схемою (5.52), спричиняє за собою значні математичні труднощі.

Для спрощення системи (5.63) і підвищення ілюстративної наочності в рішенні подібних завдань вводяться наступні допущення:

1. Розглядається круговий циліндричний реактор, для якого усі функції, що описують структуру газових потоків, не залежать від окружної координати.

2. Швидкість газового потоку спрямована уздовж осі реактора, а швидкість дифузії газів уздовж осі дуже мала.

3. Розглядається тільки стаціонарний, сталий і ізотермічний режим роботи реактора.

4. Усі гомогенні і гетерогенні реакції відповідають першому порядку.

5. Для вирішення завдання застосовується двохпотоковий метод рівнодоступних поверхонь, визначуваний формулою (5.81).

З урахуванням прийнятих допущень рівняння (5.63) матиме вигляд

$$\frac{d}{dZ}(U \cdot C_i) + \frac{2\beta \cdot k^2 \cdot C_i}{R[\beta + (1 - q_n) \cdot k^2 - \pi \cdot q_n (2k^2 \cdot r^3 \cdot D_{iN})^{0.5}]} = W, \quad (5.82)$$

де U - швидкість потоку по осі реактора;

R - радіус реактора;

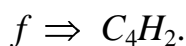
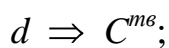
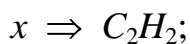
W_i - швидкість хімічного перетворення i -того компонента газової суміші;

D_{iN} - коефіцієнт дифузії i -того компонента в суміші N газів;

z - координатна ось, спрямована по осі реактора.

Для реакційної газової суміші з N компонентів співвідношення (5.82) представляють систему N диференціальних рівнянь, записаних для концентрації кожного компонента.

При ущільненні пористих композиційних матеріалів в проточних реакторах шляхом термічного піролізу метану об'ємні реакції описуються схемою (5.52). Враховуючи цю схему, введемо відносні долі розкладання метану:



Використовуючи відносні долі розкладання (5.83), систему реакцій (5.49) і схему (5.52), концентрації хімічних компонентів реакторних газів визначатимуться співвідношеннями

$$C_{H_4} = \frac{a \cdot (1 - x - b) \cdot P}{R \cdot T \cdot N};$$

$$C_{C_2H_2} = \frac{a \cdot (x/2 - e - f - d) \cdot P}{R \cdot T \cdot N};$$

$$C_{CH_3^*} = \frac{a \cdot b \cdot P}{R \cdot T \cdot N}; \quad (5.84)$$

$$C_{C_2H^*} = \frac{2a \cdot e \cdot P}{R \cdot T \cdot N};$$

$$C^{me} = \frac{a \cdot d \cdot P}{R \cdot T \cdot N};$$

$$C_4 H_2 = \frac{4a \cdot f \cdot P}{R \cdot T \cdot N},$$

де $[A]$ - знак концентрації речовини A , моль/м³;

a - об'ємна витрата метану, моль/с;

P - тиск в реакторі, Па;

N - загальне число моль усіх реакторних газів, що проходять через заданий переріз реактора в одиницю часу, моль/с;

T - абсолютна температура, К.

Підставляючи вирази (5.84) в рівняння (5.82), отримаємо систему з шести рівнянь відносно п'яти невідомих:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} [U(1-x-b)] + \Omega_6(1-x-b) &= (k_1 + k_3) \cdot (1-x-b); \\ \frac{d}{dz} [U(x/2 - e - f - d)] + \Omega_3(x/2 - e - f - d) &= \\ k_3(1-x-b) - (k_2 + k_4 + k_5) \cdot (x/2 - e - f - d)/4; \\ \frac{d}{dz} (U \cdot b) + \Omega_1 \cdot b &= k_1 \cdot (1-x-b); \\ \frac{d}{dz} (U \cdot e) + \Omega_2 \cdot e &= k_2 \cdot (x/2 - e - f - d)/2; \\ \frac{d}{dz} (U \cdot f) + \Omega_5 \cdot f &= k_5 \cdot (x/2 - e - f - d)/4; \\ \frac{d}{dz} (U \cdot d) + \Omega_4 \cdot d &= k_4 \cdot (x/2 - e - f - d), \end{aligned} \quad (5.85)$$

$$\text{де } \Omega_k = \frac{2\beta_k \cdot k_k^2}{R \cdot [\beta_k + (1 - q_n) \cdot k_k^2 - \pi \cdot q_n (2k_k^2 \cdot r^3 \cdot D_{kN})^{0,5}]}$$

Для нормалізації системи (5.85) необхідно скласти перші два рівняння і представити у виді дозволеному відносно похідних:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} (U \cdot x) &= 2\{\Omega_1 \cdot b + \Omega_2 \cdot e + \Omega_4 \cdot d + \Omega_5 \cdot f - (1-x-b) \cdot \\ &(2k_1 + 2k_3 - \Omega_6) - (\frac{x}{2} - e - f - d)(\frac{k_2}{4} + \frac{3}{4}k_4 - \Omega_3)\}; \\ \frac{d}{dz} (U \cdot b) &= k_1(1-x-b) - \Omega_1 \cdot b; \end{aligned}$$

$$\frac{d}{dz}(U \cdot e) = \frac{k_2}{2} \left(\frac{x}{2} - e - f - d \right) - \Omega_2 \cdot e; \quad (5.86)$$

$$\frac{d}{dz}(U \cdot f) = \frac{k_5}{4} \left(\frac{x}{2} - e - f - d \right) - \Omega_5 \cdot f;$$

$$\frac{d}{dz}(U \cdot d) = k_4 \left(\frac{x}{2} - e - f - d \right) - \Omega_4 \cdot d.$$

Система (5.86) є математичною моделлю проточного термохімічного реактора ізотермічного типу з урахуванням конвективно-дифузійного масопереносу реакційних газів, що хімічно реагують в об'ємі і на нагрітих поверхнях. Як реакційні гази використовуються вуглеводні, система хімічних реакцій яких представлена співвідношеннями (5.49) і (5.52).

Спрощення системи (5.86) можливо наступним шляхом. Для різних інтервалів температур піролізу метану швидкості гомогенних реакцій матимуть різні значення. У зв'язку з цим в схемі (5.52) обнуляються константи швидкостей тих реакцій, впливом яких можна нехтувати.

Для визначення констант швидкостей гомогенних процесів необхідно побудувати деякий алгоритм, що враховує досвідчену концентрацію реакторних газів на різні моменти часу. У будь-якому проточному стаціонарному реакторі час протікання реакцій безпосередньо пов'язаний і однозначно визначається швидкістю транспорту реакційної газової суміші. Отже, відбираючи проби в різних точках по довжині реактора, отримаємо дослідні концентрації на різні моменти часу протікання реакцій. Такий спосіб відбору проб ідентичний відбору проб в замкнутому реакторі на різні моменти часу.

5.10 Контрольні питання до розділу 5

1. Структура технологічного процесу отримання вуглецевих композиційних матеріалів.
2. Способи формування композит - конструкцій.
3. Призначення і склад зв'язуючих для отримання полімерних композиційних матеріалів.

4. Типи звязуючих.
5. Структура затверджених звязуючих.
6. Основні технологічні характеристики звязуючих.
7. Методи просочення армуючих наповнювачів.
8. Схема отримання препрегів.
9. Властивості препрегів.
10. Кінетичне рівняння процесу затвердіння звязуючих.
11. Способи укладання армуючої стрічки на технологічну поверхню.
12. Кільцеве і кільцеве рядове намотування.
13. Подовжньо - поперечне намотування.
14. Спіральне намотування.
15. Умови рівноваги стрічки на технологічній поверхні.
16. Призначення карбонізації полімерних вуглецевих композитів.
17. Пориста структура карбонізованих ВКМ.
18. Вільна і кнудсеновська дифузія, коефіцієнти дифузії.
19. Бінарні коефіцієнти дифузії в багатоконпонентному газовому середовищі.
20. Схеми гомогенних процесів при ущільненні в середовищі природного газу.
21. Схема процесу заповнення пористої структури піровуглецем.

6 ОСОБЛИВІ ВИДИ КРИСТАЛІЧНОГО ВУГЛЕЦЮ

6.1 Структура і властивості фуллеренів

Вуглець існує в декількох модифікаціях, властивості яких дуже різні: графіт, алмаз, карбін (отриманий штучно), лонсдеймит (отриманий штучно, потім виявлений в метеоритах) і фуллерит. Це відкриття зумовило новий клас матеріалів, передбачених ще в 1959р. Р. Фейнманом.

Фуллерени - алотропічні молекулярні форми вуглецю, в яких атоми розташовані у вершинах правильних шести- і п'ятикутників, що покривають поверхню сфери або сфероїда. Ці молекули були відкриті в 1985р. і можуть містити 28, 32, 50, 60, 70, 76 атомів вуглецю (рис. 6.1).

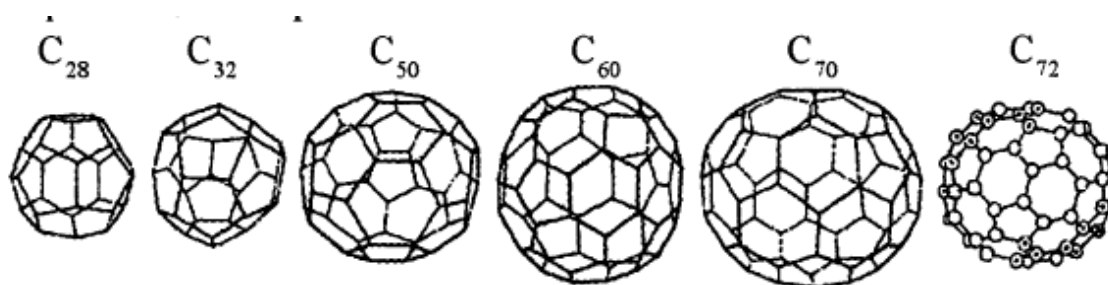


Рисунок 6.1 - Основні види молекул фуллеренів

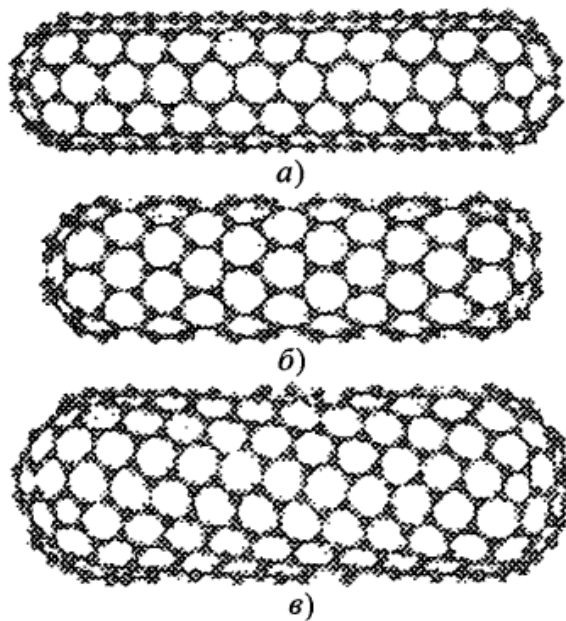
У 1990р. була створена відносно проста і ефективна технологія отримання фуллеренів в макроскопічних кількостях. В процесі дугового розряду з графітовими електродами відбувається термічне розпилення графіту, який потім конденсується. Конденсат, що містить окрім сажі 10 - 20% фуллеренів, поміщають в органічний розчинник (бензол, толуол), де фуллерен, на відміну від сажі, досить добре розчиняється. Потім фуллерени виділяють з розчину методом перегонки.

Один з перспективних напрямів фізикохімії фуллеренів пов'язаний з можливістю впровадження всередину порожнистої або сфероїдальної молекули одного або декількох атомів і створенням таким чином нового класу композиційних матеріалів - наноккомпозитів.

У науці з'явився новий напрям - вуглецеві наноматеріали. Спочатку до них відносили тільки кулясті молекули фуллеренів, потім

з'явилися і нові розробки, в ході яких отримані цікаві результати при використанні синергетики процесів створення КМ, - процес спонтанної освіти і розвитку складних впорядкованих структур.

Результатом перерахованих досліджень стали вуглецеві нанотрубки каркасної форми - одношарові, багатошарові і спіральні (рис. 6.2).



а, б - прямі; в - спіральні

Рисунок 6.2 - Приклади вуглецевих нанотрубок

Незважаючи на ажурність структури, вони мають високі характеристики міцності (наприклад, модуль Юнга одношарової нанотрубки досягає величин порядку 1 - 5 ГПа) і під дією механічної напруги, що перевищує критичні, не рвуться і не ламаються, а перебудовуються.

6.2 Отримання штучних наноматеріалів

Для дослідження об'єктів і процесів нанотехнології, створення наносистем і розвитку наноіндустрії було необхідно розробити ефективні способи отримання наноструктур і наноматеріалів в достатній (комерційній або промисловій) кількості.

Початковою сировиною для наноматеріалів є в першу чергу метали і їх оксиди (наприклад, порошки оксиду титану, оксиду кобальту та ін.), монтмориллоніт, природні і синтетичні полімери. Крім того, є цінні відходи виробництв, переробка яких дозволяє отримувати компоненти, використовувані в нанотехнологіях для випуску продукції з досить високими експлуатаційними властивостями. Зокрема, при синтезі нанополімерних композиційних матеріалів з рекордними фізико-хімічними і експлуатаційними характеристиками. Наносистеми на основі природних полімерів можуть служити виключно ефективними носіями біологічно активних речовин, сорбентів і інших матеріалів, які активно використовуються в медицині, фармацевтиці, при рішенні екологічних проблем, пов'язаних з утилізацією токсичних компонентів ґрунту, води, атмосфери, в агропромисловому комплексі.

Графіт - оптимальний матеріал для отримання фуллеренів, оскільки його структура має багато спільного із структурою фуллеренів. Проте нині ведуться інтенсивні пошуки і інших способів синтезу, в яких початковою сировиною служать, наприклад, смолянисті залишки піролізу вуглецьвмісних матеріалів, нафталіну і ряду інших матеріалів.

У таблиці 6.1 представлені найбільш поширені способи отримання наноматеріалів.

Відомі роботи, в яких електричну дугу між електродами пропускають в середовищі розчинника, - толуолу і бензолу. При цьому, як показує мас-спектрометричний аналіз, розчинник заповнюється кластерами вуглецю з числом атомів, що міняється від 4 до 76.

Газофазний метод (при 4000°C і вище), зазвичай використовуваний для отримання фуллерена C₆₀ СНТ, годиться тільки для "гостьових" молекул, які термічно стабільні і можуть піддаватися сублімації або випару.

Найбільш ефективний спосіб отримання фуллеренів заснований на термічному розкладанні графіту. Використовуються як електролітичний нагрів графітового електроду, так і лазерне опромінення поверхні графіту.

Таблиця 6.1 - Основні способи отримання наноматеріалів

Спосіб отримання	Характеристика способу отримання	Отримувані об'єкти
Фуллеренова дуга	Синтез в плазмі дугового розряду між графітовими електродами	Фуллеренова сажа, вуглецеві нанотрубки
Газофазний метод	Температура 4000 °С і вище для отримання фуллерена C ₆₀ СНТ	"Гостьові" наномолекули
Каталітичне розкладання вуглеводнів	Продування суміші газоподібного вуглеводня і буферного газу по кварцевій трубці з металевим порошком та температурою 700-1000 °С	Вуглецеві нитки, багат шарові нанотрубки, металеві частки; покриті графітовою оболонкою
Порошкова технологія	Метод Глейтера (газофазне осадження і компактування); електророзрядне спікання; гаряча обробка тиском; високі статичні і динамічні тиски при різних температурах	Метали, сплави, хімічні сполуки
Інтенсивна пластична деформація	Рівноканальне кутове пресування; деформація крученням; обробка тиском багат шарових композитів	Металли, сплави
Кристалізація з аморфного стану	Звичайні і високі тиски	Аморфні металеві покриття
Плівкова технологія	Хімічне осадження покриттів з газової фази (CVD) фізичне осадження з газової фази (PVD); електроосадження; золь-гель-технологія	Метали, сплави, полімери, хімічні сполуки

Розпилення графіту здійснюється при пропусканні через його електроди, розташовані на охолоджуваних шинах, струму з частотою 60

Гц, силою струму від 100 до 200 А і напругою 10-20 В. Процес ведеться в середовищі гелію з тиском 1мм рт. ст. Ефективність випару графіту може досягати 10 г/В. Продукт конденсації виходить на охолоджуваних поверхнях у вигляді графітової сажі. Якщо отримуваний порошок витримати протягом декількох годин в киплячому толуолі, вийде темно-бура рідина. При випарюванні її у випарнику, що обертається, утворюється мілкодисперсний порошок. Його маса складає не більше 10% маси початкової графітової сажі. У порошку міститься до 10% фуллеренів C_{60} (90%) і C_{70} (10%). Цей метод дістав назву "Фуллеренова дуга".

У описаному способі гелій грає роль буферного газу. Атоми гелію найефективніше "гасять" коливальні рухи збуджених вуглецевих фрагментів, що перешкоджають їх об'єднанню в стабільні структури. Крім того, атоми гелію поглинають енергію, що виділяється при об'єднанні вуглецевих фрагментів. Досвід показує, що оптимальний тиск гелію складає 1мм рт. ст. При вищому тиску агрегація фрагментів вуглецю утруднюється.

Для отримання вуглецевих нанотрубок нині розроблена досконаліша технологія - синтез в плазмі дугового розряду між графітовими електродами в атмосфері гелію.

При цьому способі дуговий розряд виникає і підтримується в камері з охолоджуваними водою стінками при тиску буферного газу (гелію або аргону) порядку 5мм рт. ст. Звичайна міжелектродна відстань, що встановлюється автоматично, складає 1-2мм. Для отримання максимальної кількості нанотрубок струм дуги повинен складати 65-75А, напруга - 20-22В, а температура електронної плазми - порядку 4000К. У цих умовах графітовий анод інтенсивно випаровується, поставляючи окремі атоми або пари атомів вуглецю всередину камери. З цієї пари на катоді або на охолоджених водою стінках формуються різні вуглецеві наноструктури.

В більшості випадків на катоді утворюється твердий осад макроскопічного розміру (у вигляді плоскої плями діаметром 11-12мм і завтовшки до 1,0-1,5мм). Він складається з нанозв'язок - ниток завдовжки 1-3мкм діаметром 20-60 нм, що містять 100-150 укладених в

гексагональну упаковку одношарових або багатшарових нанотрубок. Такі зв'язки нагадують зв'язки круглих колод, які перевозять на лісовозах, або плоскі плоти на лісосплаві. Нитки нанозв'язок і окремі нанотрубки часто утворюють безладну (а іноді і впорядковану) мережу, схожу на павутину. Простір цієї павутини заповнений іншими компонентами часток вуглецю. Оскільки електронна плазма дуги неоднорідна, не увесь графіт йде на будівництво нанотрубок. З більшої частини графітового анода утворюються різні наночастки або навіть аморфний вуглець, які можна назвати загальним словом "сажа".

Щоб звільнитися від інших вуглецевих утворень, осад піддають ультразвуковій обробці в якій-небудь рідині: етанолі, толуолі, дихлоретані, бензолі або інших неполярних розчинниках. В результаті диспергування можна отримати як окремі нанотрубки, так і нерозщеплені нанозв'язки (в основному, C_{60} і C_{70}) з виходом до 10% по масі. Для відділення сажі розчин після диспергування заливають в центрифугу. Те, що залишається в рідині, і є розчин, що містить нанотрубки або нанозв'язки, які використовують для досліджень і практичного застосування.

Вважається, що при утворенні фуллеренів спочатку утворюються рідкі кластери вуглецю, а потім ці кластери кристалізуються у фуллерени з випусканням вільних атомів і мікрокластерів. Проте є і інші способи утворення фуллеренів, наприклад за допомогою відпалу вуглецевих кластерів. Ці способи, на відміну від різних моделей "зборки" фуллеренів, не передбачають певної структури кластерів, які є попередниками фуллеренів.

При абляції (випарі) графіту вуглецеві кластери утворюються в результаті конгломерації атомів і мікрокластерів, що складаються з декількох атомів, що підтверджується розрахунками. Утворення кластерів в парах вуглецю може відбуватися або як гомогенна нуклеація (освіта зародків рідкої фази в метастабільній пересиченій парі), або як спиноїдальний розпад (розподіл на фази речовини, що знаходиться в термодинамічно нестабільному стані).

Інша можливість ефективного утворення великих вуглецевих кластерів - конгломерація декількох кластерів, що складаються з

десятків атомів. Такий процес відбувається, наприклад, при абляції вищих оксидів вуглецю. Масс-спектр вуглецевих кластерів, отриманих при абляції сажі, вказує на можливість співіснування цих двох шляхів утворення великих вуглецевих кластерів: масс-спектр має два максимуми в розподілі фуллеренів. Перший максимум ($n = 154$) відповідає конгломерації атомів і мікрокластерів, другий ($n = 450-500$), - конгломерації кластерів, що містять десятки атомів. Фуллерени утворюються також із спочатку великих кластерів, випарованих з матеріалу, до складу якого входить вуглець. Це відбувається, наприклад, при випарі мілкодисперсної графітової фольги або вторинної лазерної абляції тієї ж ділянки поверхні графіту.

Якщо для отримання чистого C_{60} в макрокількостях досить використовувати розрядник електродуги, то отримання вищих фуллеренів вимагає складної і дорогої процедури екстракції, заснованої на ідеях рідинної хроматографії. Цей спосіб дозволяє не лише відокремити, але і накопити які рідко зустрічаються фуллерени C_{76} , C_{84} , C_{90} , і C_{94} . Ці процеси йдуть паралельно отриманню C_{60} , відділення якого дозволяє збагатити суміш вищими фуллеренами.

При використанні вугільного конденсату, отриманого шляхом термічного випару графітового електроду під дією електричної дуги, чистий C_{60} виділяється при обробці сумішшю гексану з толуолом в співвідношенні 95:5. Це призводить до вимивання і наступного виділення чистого фуллерена C_{60} . Збільшення в розчині змісту толуолу до 50% дозволяє виділити чистий фуллерен C_{70} , а подальше збільшення виділяє чотири жовтуваті фракції. При повторному хроматографуванні цих фракцій на алюмінієвій поверхні виходять досить чисті фуллерени C_{76} , C_{84} , C_{90} і C_{94} . Обробка першої з вказаних фракцій, адсорбованої на алюмінієвій поверхні, сумішшю гексану з толуолом в співвідношенні 95:5 призводить до повного розчинення молекул C_{70} в суміші. Жовтуватий конденсат, що залишився, практично повністю складається з молекул C_{76} , що підтверджується даними рідинного хроматографічного аналізу.

Істотні досягнення в технології отримання нанотрубок пов'язані з використанням процесу каталітичного розкладання вуглеводнів.

Як каталізатор використовується мілкодисперсний металевий порошок, який засипають в керамічний тигель, розташований в кварцевій трубці. Останню поміщають в нагрівальний пристрій (печі), що дозволяє підтримувати температуру в інтервалі від 700 до 1000°C. Через кварцеву трубку продувають суміш газоподібного вуглеводня і буферного газу, - атомарного азоту.

Типовою є суміш, в якій співвідношення з'єднання C_2H_2 до N_2 складає 1:10. Процес може тривати від декількох хвилин до декількох годин. На поверхні каталізатора зростають довгі вуглецеві нитки, багатопарові нанотрубки завдовжки до декількох десятків мікрометрів з внутрішнім діаметром від 10нм і зовнішнім діаметром 100нм. Є також металеві частки, покриті багатопаровою графітовою оболонкою. У цьому процесі важко отримати однорідні нанотрубки, оскільки каталітичний порошок є неоднорідним середовищем.

В результаті численних досліджень був знайдений оптимальний варіант: підкладка для вирощування нанотрубок має бути пористою, з високою мірою однорідності пор, заповнених частками металевого каталізатора. Якщо розміри часток і пор співпадають, діаметр зростаючих трубок виявляється практично таким же. Якщо глибина пор і їх поверхнева щільність достатні, трубки зростають строго перпендикулярно поверхні підкладки і опиняються у високій мірі однорідними.

Таким чином, проблема зводиться до приготування підкладки, поверхня якої була б пронизана численними глибокими однорідними порами. На їх дні повинен розташовуватися металевий каталізатор - "основа" на початковій стадії зростання трубки. Каталізаторами зазвичай виступають залізо, нікель і кобальт.

6.3 Ниткоподібні кристали

Кристалічні речовини залежно від умов кристалізації набувають різної форми: монокристалів відносно великих розмірів з чітко обмеженими гранями, взаємне розташування яких визначається типом кристалічної решітки; дрібно дисперсних порошоків; пластинок;

ниткоподібних кристалів (вусів) та ін. Вуса - кристали ниткоподібної форми з великим відношенням довжини до поперечного перерізу. До вусів умовно відносять кристали, у яких відношення довжини до діаметру більше 20. Практично довжина вусів не перевищує 50мм.

Ідею вусів підказала природа, де вони досить широко поширені: азбест, волокнисті форми деяких мінералів - хризоліту, рутилу та ін.

За відповідних умов кристалізації будь-яку кристалічну речовину можна отримати у вигляді вусів. Відомі більше 100 типів вусів, вирощених штучним шляхом. Основною сировиною є карбіди, метали і їх оксиди, графіт.

Вуса завдяки високій організації своєї структури наближаються за фізико-механічними показниками до теоретичної міцності, яка приблизно розраховується як $\sigma = 0,1E$ (де E модуль Юнга). Модуль Юнга вусів знаходиться в межах 40 - 1000ГПа. В середньому міцність вусів складає 10 - 25ГПа, хоча деякі типи вусів з карбіду кремнію досягають міцності вище 40ГПа (виробник американська фірма "Карборундум").

Приведені значення міцності вусів все ж менше теоретичних, розрахованих по енергії міжатомної взаємодії для ідеальних кристалів. Невідповідність між теоретично вичисленою і практично отриманою міцністю обумовлена мікро- і макродефектами кристалітів. Розрізняють дві групи мікродефектів - точкові і лінійні. До точкових дефектів відносять вакансії (вузли ґрат, в яких відсутні атоми); зміщення атомів від положення рівноваги; сторонні атоми, впроваджені в кристалічну решітку. До лінійних дефектів відносяться передусім дислокації, що різко знижують міцність кристалічних тіл, і поверхневі макродефекти (тріщини і так далі).

З усіх відомих способів вирощування ниткоподібних кристалів найбільш використовуваним є метод, що передбачає проведення реакції в газовій фазі з наступним осадженням продуктів у вигляді ниткоподібних кристалів. Цей тривалий і складний процес повинен проводитися при строгому дотриманні таких параметрів, як температура, парціальний тиск реагентів, швидкість подачі газу та ін. На процес вирощування вусів значний вплив чинять домішки, тому

потрібне ретельне очищення реагентів. Порушення умов проведення реакції призводить до припинення зростання вусів. Вуса також можна вирощувати з розплаву, пересиченого розчину, методом сублімації.

Вуса графіту були отримані Беконом. Вони вирощувалися в дузі електричного розряду між графітовими електродами в інертному середовищі при високому тиску. Графітові вуса мали оригінальну свиткоподібну форму типу скрученої фольги (рис. 6.3), що енергетично вигідно - має місце мале відношення поверхні до об'єму.

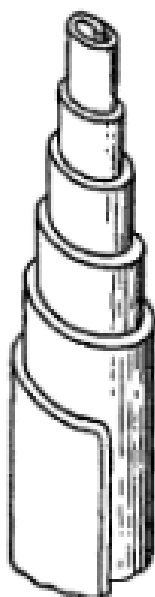


Рисунок 6.3 - Схема утворення свиткоподібного графітового вуса

Передбачається, що стрічкоподібні зародки кристалів графіту закручуються навколо своєї осі. Близькі за своїми властивостями до вусів дискретні вуглецеві волокна, отримані осадженням з газової фази.

Залежно від виду каталізатора і умов процесу можливі різні механізми утворення ВВ. Зокрема, при сильній взаємодії каталізатора з підкладкою, формуються вуса, а при слабкій взаємодії, що допускає відрив часток каталізатора від підкладки, з'являються волокна. Останній механізм реалізується і у тому випадку, коли частки каталізатора "плавають" в робочому просторі реактора.

Розроблений безперервний процес отримання ниткоподібних кристалів графіту. Він полягає у використанні вуглеводнів типу бензолу, їх піролізі в псевдорідинному середовищі на зважених в газоносії частках активного каталізатора. Вирощені на каталізаторі вуглецеві

волокна графітуються при температурі 2900°C. Отримані волокна (діаметром 1мкм і завдовжки 2мм) мають ідеальну структуру. Після обробки в 60% азотній кислоті волокна добре змочуються епоксидною смолою.

У лабораторному масштабі отримані довші волокна з вуглеводнів в паровій фазі. У експерименті були використані частки каталізатора на основі заліза розміром декілька нанометрів, від яких в парах вуглеводня (метану) при температурі близько 1000°C починають рости вуглецеві нитки. Таким чином, отримані нитки завдовжки більш 10см. Нитки мали щільність 1,8г/см³ з межею міцності на розтягування 2,9ГПа.

Гіпертеплопровідні графітові вуса отримані розкладанням бензолу у відновному водневому середовищі при температурі 1100°C і наступною термообробкою при 3400°C. Теплопровідність отриманого волокна при 300К складала 1300Вт/м·К, що більш ніж в 5 разів вище за теплопровідність міді.

Серед волокнистих матеріалів вуса мають найбільш високі механічні показники. Проте способи їх виробництва досить складні і малопродуктивні, тому вартість їх велика. В той же час ідея застосування вусів для створення надміцних композиційних матеріалів досить перспективна, і на ці матеріали покладаються великі надії. Можна з упевненістю сказати, що графітові вуса є матеріалами майбутнього.

У той же час дискретні вуглецеві волокна, отримані осадженням з газової фази, мають особливу нішу застосування - вони можуть бути використані, зокрема, для виготовлення високотемпературної теплоізоляції, електропровідних матеріалів, хаотично армованих композитів. Ефективність їх застосування обумовлена як доступністю і дешевизною початкової сировини, так і відносно простою одинстадійною технологією їх отримання.

6.4 Контрольні питання до розділу 6

1. Історія відкриття фуллеренів.
2. Формування структури фуллеренів різного типу.
3. Вуглецеві нанотрубки, їх структура.
4. Способи отримання наноматеріалів.
5. Газофазні методи отримання наномолекул.
6. Отримання наноструктур каталітичним розкладанням вуглеводнів.
7. Поняття ниткоподібних монокристалів (вусів).
8. Властивості ниткоподібних вусів.
9. Способи отримання вуглецевих вусів.
10. Структура вуглецевих вусів.

7 ВУГЛЕЦЕВІ МАТЕРІАЛИ ЗАГАЛЬНОТЕХНІЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

7.1 Силиційовані вуглецеві матеріали

Силиціювання є складним процесом, що складається з двох стадій - просочення рідким кремнієм об'єму вуглецевого матеріалу і карбідоутворення.

Просоченням є заповнення пористої структури вуглецевих композиційних матеріалів рідким кремнієм з урахуванням його взаємодії з вуглецем.

Швидкість просочення залежить від в'язкості розплаву, поверхневого натягіння рідкого кремнію, крайових кутів змочування систем "вуглець-кремній" і "карбід кремнію - кремній", пружності пари кремнію, характеристики пористої структури, виду вуглецевого матеріалу і способу подачі кремнію.

У відомих роботах Костикова В. і., Тарабанова А.С. розглянуті питання силиціювання вуглецевих матеріалів. Представлена методологія розрахунку глибини просочення рідким кремнієм по пористій структурі вуглецевих матеріалів. Проте пориста структура вуглецевих матеріалів має складний розподіл по розмірах діаметрів пор. Уточнений розрахунок процесу просочення пористих вуглецевих матеріалів припускає облік реальної структури пористого простору.

Крім того, гостро встають питання оцінки розподілу компонентів силиційованих матеріалів за об'ємом композиту. Розподіл компонентів за об'ємом силиційованих вуглецевих композиційних матеріалів припускає оцінку змісту вільного кремнію в об'ємі пористої структури, зміст карбіду кремнію в пористому просторі вуглецевих композиційних матеріалів і його зміст в об'ємі вуглецевої складової.

У розділі 5.8 приводиться програма карбонізованих вуглецевих композиційних матеріалів, на якій виділяються чотири локальні максимуми, пор, що характеризуються мінімальним і максимальним радіусом. Для кожного локального максимуму щільність розподілу пор по розмірах можна апроксимувати параболічним законом

$$f(r) = a_i \cdot r_i^2, \quad (7.1)$$

де r_i - радіус пор в межах i -того локального максимуму;
 a_i - параметр розподілу.

На функцію (7.1) накладається умова нормування

$$\int_{r_{1,i}}^{r_{2,i}} f(r) dr = q_i, \quad (7.2)$$

де q_i - доля пор в межах i -того локального максимуму.

З умови (7.2) параметр розподілу має вигляд

$$a_i = \frac{3q_i}{r_{2i}^3 - r_{1i}^3}.$$

Середній радіус в межах будь-якого локального максимуму можна визначити як

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

Площа бічної поверхні пори S_i в межах локального максимуму до глибини ℓ обчислюють за формулою

$$S_i = \int_{r_{1i}}^{r_{2i}} 2\pi \cdot r \cdot \ell \cdot f(r) dr = 2\pi \cdot r_i^{cp} \cdot \ell.$$

Об'єм пор V_i до глибини ℓ обчислюють з використанням співвідношення

$$V_i = \pi \cdot (r_i^{cp})^2 \cdot \ell.$$

Кількість пор в межах одного локального максимуму визначиться як

$$R_i = \frac{V \cdot \Pi \cdot q_i}{V_i},$$

де V , Π – об'єм і пористість зразка вуглецевого композиційного матеріалу відповідно.

Щільність вуглецевих композиційних матеріалів менше щільності рідкого кремнію. Зразки вказаних матеріалів, що просочуються, знаходяться на поверхні розплаву. В цьому випадку диференціальне рівняння підйому рідкого кремнію по порі з середнім радіусом r_i^{cp} в умовах вакуумування об'єму просочення матиме вигляд

$$\frac{d^2 \ell_i}{d\tau^2} + \varphi_i \frac{d\ell_i}{d\tau} - \frac{F_i}{\ell_i} = \omega_i, \quad (7.3)$$

де ℓ_i – глибина проникнення розплаву кремнію по порі в i -тому локальному максимумі;

$$\varphi_i = \frac{2\mu}{r_i^2 \cdot \rho}; \quad \omega_i = -g - \frac{P_{\text{vac}}}{\ell_0 \cdot \rho}; \quad F = \frac{2\sigma \cdot \cos\theta}{r_i \cdot \rho},$$

де ρ , μ , σ - щільність, в'язкість і поверхневе натягіння розплаву кремнію відповідно;

P_{vac} - залишковий тиск вакуумування;

ℓ_0 - довжина пори;

g - прискорення вільного падіння;

θ – крайовий кут змочування;

τ - час просочення.

Рішення диференційного рівняння (3) можна записати як

$$\ell_i = \left(\frac{\omega_i}{\varphi_i} + \frac{F_i}{\varphi_i} - \frac{\omega_i}{\varphi_i^2} \right) \cdot \tau - \frac{\omega_i}{2\varphi_i} \cdot \tau^2 + \left(\frac{\omega_i}{\varphi_i^3} - \frac{F_i}{\varphi_i^2} - \frac{\omega_i}{\varphi_i^2} \right) \left(\exp \left(\varphi_i \cdot \tau \right) - 1 \right). \quad (7.4)$$

Масу розплаву кремнію в пористому тілі визначають з урахуванням рівняння (7.4) по формулі

$$m_{Si}^{\Sigma} = \sum_{i=1}^N \left(r_i^{cp} + 2\tau \cdot V_{диф} \right) \cdot \pi \cdot r_i^{cp} \cdot \ell_i \cdot \rho \cdot R_i ,$$

де N - число локальних максимумів на порограммі;

$V_{диф}$ - швидкість дифузії рідкого кремнію в стінку пори.

Маса вуглецю в розплаві кремнію, що знаходиться в порах, може бути визначена як:

$$m_{Si}^{\Sigma} = \sum_{i=1}^N 2\pi \cdot r_i^{cp} \cdot \ell_i \cdot \rho \cdot V_{расм} \cdot \tau^{0,5} \cdot R_i ,$$

де $V_{расм}$ – коефіцієнт швидкості розчинення вуглецю в рідкому кремнії.

Рідкий кремній реагує з розчиненим вуглецем, і вуглець взаємодіє з рідким кремнієм, що поступив через стінки пор, з утворенням карбїду по рівнянню



З урахуванням процесу (7.5) масу вільного кремнію в пористому просторі вуглецевого композиційного матеріалу можна розрахувати по формулі

$$m_{Si}^{\Sigma} = \sum_{i=1}^N \left(r_i^{cp} - 2 \frac{M_{Si}}{M_C} \cdot V_{расм} \cdot \tau^{0,5} \right) \cdot \pi \cdot r_i^{cp} \cdot \ell_i \cdot \rho \cdot R_i ,$$

де M_{Si} , M_C - молекулярна вага кремнію і вуглецю відповідно.

Кількість утвореного карбїду кремнію в усьому об'ємі вуглецевого композиційного матеріалу визначають як

$$m_{SiC} = \sum_{i=1}^N 2 \left(V_{расм} \cdot \tau^{0,5} + V_{диф} \cdot \tau \right) \cdot \pi \cdot r_i^{cp} \cdot \ell_i \cdot \frac{M_{Si}}{M_C} \cdot \rho \cdot R_i .$$

Маса вільного вуглецю в об'ємі вуглецевого композиційного матеріалу може бути розрахована з використанням вираження:

$$m_C^{cs} = \sum_{i=1}^N \left[V - \left(V_i \cdot R_i - 2\pi \cdot r_i^{cp} \cdot V_{diff} \cdot R_i \cdot l_i \cdot \tau \right) \right] \rho_c,$$

де ρ_c - пікнометрична щільність вуглецевих композиційних матеріалів.

Розроблений підхід апробований на прикладах процесу силіціювання вуглецевих композиційних матеріалів різного типу (табл. 7.1).

Таблиця 7.1 - Хімічний склад силіційованого вуглецевого композиційного матеріалу

Силіційований вуглецевий композиційний матеріал	Хімічний склад, %							
	SiC		Si		C		SiO ₂	
	розр.	досвід	розр.	досвід	розр.	досвід	розр.	досвід
Росія «НП Графіт»	53,0	49...52	13,9	10...14	32,0	28...32	-	0,8...1,0
Україна «Вуглекомполит»	47,0	45...47	22,1	18...22	27,9	26...28	-	2,8...3,2
Розроблений матеріал	30,0	29...32	5,2	3...5	63,9	60...65	-	0,9...1,2

Фактичний хімічний склад силіційованих вуглецевих композиційних матеріалів визначали з використанням розробленої методики, заснованої на хімічних методах. Зміст вільного вуглецю визначався методом газифікації зразка вуглецевого композиційного матеріалу на повітрі при температурі 750 - 800°C з витримкою до постійної маси. Зміст карбиду кремнію оцінювали по залишку вуглецевого композиційного матеріалу після кип'ячення у водному розчині фтористоводневої, азотної і сірчаної кислот, узятих в співвідношенні 100:10:1 вагових відсотків. Визначення змісту вільного кремнію виконувалося по різниці змісту вуглецю і карбиду кремнію.

Промисловість випускає силіційований графіт марок СГ-М, СГ-Т, СГ-П (ТУ 48-20-89-90), а також алюмосиліційований графіт марки ГАКК- 55/40 (ТУ 48-20-114-81) який застосовується для виготовлення елементів торцевих ущільнень і підшипників, що працюють як в

нейтральних рідинах (нафта, неактивні масла, вода), так і в рідинах з підвищеною хімічною активністю: мінеральних кислотах, лугах, маслах при температурі від -60°C до $+450^{\circ}\text{C}$. Характеристики приведені в таблиці 7.2.

Таблиця 7.2 – Характеристики силіційованого графіту

Показники	Марки матеріалу			
	СГ-М	СГ-Т	СГ-П	ГААК-55/40
Межа міцності при стискуванні, МПа	127,5	294,2	411,9	118-246
Межа міцності при вигині, МПа	68,6	88,2	98,1	44,3-78,7
КТР ($20-1000^{\circ}\text{C}$), $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	4,6	4,6	4,2	5,0
Коефіцієнт тертя	0,05	0,05	0,04	0,02
Ударна в'язкість, кДж/м	2,8	2,8	3,98	3,14
Щільність, $\text{г}/\text{см}^3$	2,1	2,3	2,2	2,43
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/мК	103,0	73,0	112,0	90,0

Силіційований графіт застосовується для виготовлення:

- різних виробів, стійких в окислювальних і газових середовищах при високих температурах, у тому числі як футерувальні матеріали);
- форм, стійких до дії розплавленого скла;
- тиглів, контейнерів для плавки і транспортування розплавлених металів.
- як пари тертя в осьових і радіальних підшипниках і торцевих ущільненнях, що працюють в агресивних рідких середовищах і містять абразивні частки.

7.2 Скловидний вуглець

Скловидний вуглець - продукт термічної переробки затверджених смол фенолоформальдегідного новолачного або резольного типів. Крім того для отримання скловуглеця може

використовуватися целюлоза, заздалегідь очищена від ливника, фурфуроловий спирт, фурфурол, багатоядерні ароматичні вуглеводні.

Технологія скловуглеця полягає в отриманні преспорошка, пресуванні в закриту пресформу заготівлі виробу, проведенні процесу затвердіння і високотемпературній обробці.

Преспорошок може бути отриманий методом помолу твердих резольних фенолоформальдегідних смол. Для отримання порошку з новолачних фенолоформальдегідних смол необхідно отримати форполімер, шляхом часткового затвердіння смоли у присутності затверджувача. Як затверджувач для новолачних фенолоформальдегідних смол використовується гексаметилентетрамін (ГМТА).

Пресування заготівель поєднується з процесом затвердіння преспорошка. В процесі пресування відбувається усадка заготівлі, що супроводжується виділенням низькомолекулярних летючих.

У інтервалі температур 70-150°C йде процес утворення сітчастого полімеру. Формування сітчастого полімеру супроводжується втратою маси, яка складає близько 23-25%. Елементарний склад масовитрат складається з 68-70% вуглецю, 5,6-5,5% водню, 4,3-4,5% азоту і 17-22% кисню.

При температурах вище 200°C реалізується піроліз сітчастих полімерів. В процесі піролізу зміст вуглецю в заготівлі при температурі 1000°C збільшується до 90-92%, зміст водню знижується до 0,7-0,8%, а азоту до 1,8-2,0%.

При температурах вище 1000°C відбувається формування структури і властивостей скловидного вуглецю.

Скловуглець є ізотропним газонепроникним матеріалом. Скловуглець має високу твердість, важко піддається механічній обробці. У зв'язку з такими властивостями скловуглеця форми і геометричні розміри виробу надають в процесі виробництва, не удаючись до механічної обробки.

Промисловість випускає декілька марок скловуглеця, що розрізняються по температурі обробки і хімічній чистоті. Деякі характеристики скловуглецю приведені в таблиці.7.3.

Таблиця 7.3 – Властивості скловуглецю

№ п/п	Властивості	Марки скловуглецю				
		СУ-850	СУ-1200	СУ-2000	СУ-2500	СУ-3000
1	Максимальна робоча температура, °С	850	1200	2000	2500	3000
2	Щільність, г/см ³	1,53-1,55	1,45-1,55	1,50-1,52	1,44-1,45	1,06-1,27
3	Пористість, %	1,0-1,5	0,2-1,3	0,7-2,0	4,0-5,0	1,8-2,2
4	Модуль пружності, ГПа	27-30	28-31	23-27	25-30	15-17
5	Межа міцності при вигині, МПа	240-270	260-320	210-140	210-230	210-240
6	Питомий електричний опір, Ом·мм ² /м	45-50	45-54	45-54	40-45	37-40
7	Коефіцієнт термічного розширення, ·10 ⁶ 1/К	3,0-3,4	4,6-5,8	4,6-5,8	4,5-5,8	3,7-5,7

Скловуглець хімічно інертний. Концентровані і розбавлені кислоти, а також луги практично не руйнують скловуглець. Обробка скловуглецю при температурі кипіння кислот і лугів протягом 2 годин призводить до втрати маси не більше 0,14%.

Скловуглець стійкий до розплавів фторидів, сульфідів, теллуридів і інших речовин. Скловуглець не взаємодіє з розплавами металів третьої групи Періодичної системи елементів Д.И. Менделєєва.

Скловуглець використовується для виготовлення лабораторного посуду і хімічної апаратури, технологічного оснащення для високотемпературних процесів отримання особливо чистих з'єднань, при обробці матеріалів напівпровідників, при отриманні фтористих з'єднань.

Скловуглець з успіхом може використовуватися при зонному очищенні різних металів і з'єднань, а також в процесах вакуумного випару металів.

7.3 Піролітичний графіт

Піролітичний графіт є продуктом розкладання вуглеводнів на нагрітих поверхнях при температурі не нижче 1800°C. При температурах нижче 1800°C утворюється піролітичний вуглець, який використовується для газофазних методів поверхневого зміцнення низькощільних волокнистих або пористих вуглецевих композиційних матеріалів. Низькотемпературний піровуглець, що отримується при температурах нижче 1300°C, осідає в пористій структурі вуглецевих композитів за рахунок цього відбувається ущільнення.

Значне число досліджень за технологією і структурою піролітичного вуглецю і графіту проведене під керівництвом Теснера П. А., Рогайлина М. І., Костікова В. І., Гуріна В. А., Макарова К.І.

Утворення піролітичного вуглецю, особливо при високих температурах є гомогенно-гетерогенний процес.

У об'ємі реактора відбувається ряд послідовно - паралельних реакцій. При температурі вище 1400°C відбувається утворення ацетилену, різних радикалів, важких вуглеводнів і технічного вуглецю. Усі ці реакції супроводжуються утворенням водню.

Усі продукти гомогенних реакцій дифундує до нагрітих поверхонь і розкладаються на них з утворенням твердого осаду - піролітичного вуглецю (графіту).

Структура гомогенно-гетерогенних процесів розглянуті в розділі 5.8.

Структура пірографіта представлена яскравозображеними конусами зростання (рис. 7.1).

Розміри кристалітів пірографіта визначали по ширині дифракційних ліній на установці ДРОН-2У з використанням співвідношень Семенова-Шеррера:

$$L_a = \frac{\lambda \cdot A_a}{\beta \cdot \cos \theta} ; \quad (7.6)$$

$$L_c = \frac{\lambda \cdot A_c}{\beta \cdot \cos \theta} , \quad (7.7)$$

де L_a, L_c – розміри кристалітів в площинах 002 і 004 відповідно;
 A_a, A_c – постійні ($A_a = 1,84; A_c = 0,89$);
 β – ширина ліній на половині висоти максимуму рентгенограми.

Міжплощинну відстань d_{002} обчислювали за формулою Вульфа-Брега:

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}, \quad (7.8)$$

де λ – довжина хвилі;

θ – кут дифракції.

Структурно-механічні характеристики представлені в табл. 7.4.

Таблиця 7.4 - Структурно-механічні характеристики пірографіта

Межа міцності на вигин σ_u , МПа	Висота кристаліту, L_c , А	Міжшарова відстань, d_{002} , А	Структурна деформація ϵ , %
13,4	97,0	3,4270	0,600
17,6	91,0	3,4356	0,606
19,2	89,3	3,4270	0,561
19,2	91,1	3,4356	0,595
19,4	97,7	3,4356	0,610
20,3	97,6	3,4222	0,628
20,9	84,4	3,4219	0,652
21,0	95,2	3,4270	0,632
24,1	88,0	3,4313	0,610
26,0	88,0	3,4227	0,643

Межа міцності на вигин визначалася за стандартною методикою шляхом триточкового вигину зразка пірографіту шириною 15мм.

Особливі технологічні складнощі з'являються при виробництві пластинчатого пірографіта. Складнощі обумовлені термохімічною залишковою структурною напругою, яка в процесі охолодження осаженного пірографіта перетворює граничні значення і утворює мікро і

макротріщини. Крім того залишкова напруга обумовлює відхилення від площини отриманих зразків пірографіта.

Макроскопічна залишкова нормальна напруга і напруга зсуву визначалася шляхом виміру прогину пластини пірографіта і обчислювалася по формулах:

$$\sigma_0^{max} = \frac{4h \cdot E \cdot f}{(1 - \mu) \cdot (a^2 + b^2)}; \quad (7.9)$$

$$\tau^{max} = \frac{9,585 E \cdot h^2 \cdot f}{a^3}, \quad (7.10)$$

де σ_0^{max} , τ_0^{max} – максимальні значення залишкової нормальної напруги і напруги зсуву, відповідно;

h – товщина пластини пірографіта;

E – модуль пружності в площині осадження пірографіта;

μ – коефіцієнт Пуассона;

f – значення максимального прогину в центрі пластини;

a, b – ширина і довжина пластини.

Зміна значення товщини пластини пірографіта, їх прогин в центрі пластини і розраховані значення напруги представлені в таблиці. 7.5.

Таблиця 7.5 - Залишкова напруга в пластинах пірографіта

Товщина h , мм	Прогин f , мм	Нормальна залишкова напруга, σ_0^{max} , МПа	Залишкова напруга зсуву τ^{max} , МПа
3,60	5,60	8,62	9,96
4,40	6,45	7,81	7,12
5,00	6,70	9,21	9,50
5,00	7,40	10,17	10,46
5,20	5,25	7,51	8,03
5,30	6,10	8,89	9,67
5,40	5,50	8,17	9,05
5,40	7,20	10,69	11,88

З таблиці. 7.5 витікає, що рівень залишкової напруги досить високий і перевищує граничні значення міцності зсуву пірографіта, які складають 4,8-10,6МПа.

Для зниження рівня залишкової напруги необхідно вирішити питання, пов'язані з вибором підкладки для осадження пірографіта.

Підкладка повинна мати модуль пружності, близькі або нижчі за модулі пружності пірографіта. Крім того, поверхню підкладки бажано мати неоднорідною.

Пірографіт застосовується як покриття графітових тиглів для плавки високотемпературних металів і вогнетривів, електроди для хімічного і спектрального аналізів, високотемпературних нагрівачів.

Перспективним застосуванням пірографіту є створення покриттів на деталях штучного серця.

Методами математичної статистики отримано регресійне рівняння залежності межі міцності на вигин (σ_u) і макроструктурних деформацій (ε) від структурно-механічних характеристик пірографіта:

$$\sigma_u = -150,41 + 4,41 L_c + 48,37 d_{002} + 22,36 \varepsilon - 17,92 d_{002}^2 - 10,06 \varepsilon^2 - 0,023 L_c^2, \quad (7.11)$$

$$\varepsilon = 1,7615 + 0,0013 L_c + 0,3300 d_{002} + 0,516 \cdot 10^{-5} L_c^2 - 0,1360 d_{002}^2 - 0,0014 L_c \cdot d_{002} \quad (7.12)$$

Дослідженнями встановлено, що середній рівень залишкової напруги в пластинах пірографіта досягає 9 МПа, що складає близько 45% середнього значення межі міцності на вигин. Залежність залишкової напруги від товщини пірографіта має параболічний характер. Максимальні значення такої напруги зафіксовані в інтервалі зміни товщини зразка 4,8..5,2 мм.

Рівень залишкової напруги зсуву є порівняним з межею міцності пірографіта в площині осадження, що підтверджує утворення тріщин в пластинах цього матеріалу.

Межа міцності пірографіту на вигин σ_u практично лінійно залежить від структурної деформації, монотонно зростаючи із збільшенням вказаного параметру. Збільшення міжплощинної відстані пірографіту d_{002} супроводжується незначним зниженням межі міцності на вигин. Залежність межі міцності пірографіту на вигин від висоти кристалітів L_c має параболічний характер з максимальним значенням параметра σ_u у інтервалі $L_c = 90...95$ А.

7.4 Вуглецеві матеріали електротехнічного призначення

До матеріалів, які містять вуглець електротехнічного призначення належать:

- щітки для електричних машин;
- щітки для автотракторних електричних машин;
- контактні вставки для струмоприймачів електрорухливого складу і тролейбусів;
- контакти для регулювальників напруги.

Щітки представляють ковзаючий контакт в електричних машинах, які бувають двох типів, - кільцеві і колекторні. У кільцевих контактах щітки служать тільки для підведення і відведення струму, а в колекторних машинах постійного струму вони одночасно служать для комутації змінної електрорушійної сили, що індукується в обмотці якоря. При нормальній комутації іскріння під щіткою не спостерігається, а порушення комутації призводить до передчасного зносу колектора і щіток. Щоб зменшити або абсолютно ліквідувати іскріння, необхідно зменшити струм дуги, що утворюється між колектором і щіткою. Це може бути досягнуто підвищенням контактного опору між колектором і щіткою. Найбільший контактний опір дають тверді щітки з вуглецевих матеріалів. М'які щітки мають менший контактний опір.

Щітки випускаються чотирьох типів: вугільно-графітові, графітні, електрографітовані і металографітні.

Вугільно-графітні щітки виготовляють з суміші звязуючих, коксу, сажі і графіту. Графітові виготовляються з натурального графіту і єднального. Останньою технологічною операцією їх виробництва є випалення.

Електрографітовані щітки додатково піддаються графітації при температурі до 2500°C.

Металлографітні щітки складаються з графіту і металевих порошоків. Найбільш поширеними є мідно-графітні щітки.

Таблиця 7.6 - Характеристики типів щіток

№ п/ п	Тип щіток	Фізико - механічні властивості			Колекторні властивості		
		Твердість	УЭС, мкОм·м	Щіль ність струму, А/см ²	Падіння напруги, В	Знос за 20годин, не більш	Коефіці єнт тертя
1	Вугільно- графітні	18-42	40-57	6	1,5-2,5	0,10	0,30
2	Графітні	8-22	8-28	7-12	0,6-1,8	0,4-0,5	0,30
3	Електрографі тованні	7-50	12-75	10-15	1,1-2,5	0,40	0,22-0,25
4	Мідно- графітні	7-25	0,03-15	12-25	0,2-2,0	0,18-0,60	0,20-0,25

Щітки автотракторних електричних машин виконуються двох типів. Електрографітовані щітки застосовуються для генераторів, а мідно-графітні - для стартерів.

Контактні вставки для струмоприймачів електрорухливого складу призначені для знімання струму з контактних дротів і встановлюються на полозах струмоприймачів електрорухливого складу і тролейбусів.

Вставки виконуються двох типів. Тип А має питомий електричний опір не більш 27мкОм·м, тип Б - 13мкОм·м

Основною експлуатаційною характеристикою вставок є допустимий тривалий струм, який для вставок А типу складає 760А, для Б типу - 1010А.

Середньорічний пробіг полозів з декількома рядами вставок має бути не менше 40тис.км.

Контакти для регуляторів напруги (варіаторів) виконуються з електрографітованого матеріалу. Контакти виконуються у вигляді роликів, що обертаються по поверхні центральних отворів. Матеріал контакторів має питомий електричний опір в межах 7 - 35мкОм·м, твердість - 14, межа міцності на стискування - 26,0 - 70,0МПа.

Основні типи і марки щіток представлені в таблиці 7.7 -7.9.

Таблиця 7.7 - Металографітні марки

Марка	Сфера застосування	Твердість	Питомий ел. опір, мкОм·м	Коефіцієнт тертя, не більш	Щільність струму, А/см ² , не більш	Номінальний тиск на щітку, кПа	Лінійна швидкість, м/с, не більш
МГ-4	Контактні кільця однофазних перетворювачів, асинхронних двигунів і синхронних генераторів; машини постійного струму напругою до 40 В	10 - 22	1,3 не більш	0,20	24	25	30
6110М	Електричні машини з контактними кільцями; електричні машини низьковольтні колекторні з полегшеними умовами комутації	6 - 12	8 - 28	0,30	15	30	90
МГС-5	Генератори, перетворювачі, токоз'ємники, електродвигуни і стартери авіаційної техніки; стартери автотракторного транспорту	6 - 20	2 - 15	0,22	45	40	16
МГС-7	Генератори, електродвигуни, токоз'ємники і перетворювачі авіаційної техніки	10 - 33	1,5 - 20	0,3	30	60	55
МГСО	Електричні машини низьковольтні і стартери автотракторні; контактні елементи; токоз'ємники авіаційної техніки, стартери авіаційні	5 - 20	0,3 не більш	0,25	30	25	30
МГС22Н	Токоз'ємні заземлюючі пристрої тягових двигунів рухливого складу	-	0,5 не більш	0,25	16	50	-
МГС-20	Стартери автомобілів і тракторів	6 - 25	0,4	0,25	120	25	15
М-1	Контактні кільця синхронних генераторів, ; зарядні генератори напругою 20-60 В; генератори змінного струму автотракторного електроустаткування	8 - 24	2 - 8	0,25	25	20	33

Таблиця 7.8 - Електрографітовані марки

Марка	Сфера застосування	Твердість	Питомий ел.опір, мкОм·м	Коефіцієнт тертя, не більш	Щільність струму, А/см ² , не більш	Номінальний тиск на щітку, кПа	Лінійна швидкість, м/с, не більш
1	2	3	4	5	6	7	8
ЭГ4	Електричні машини постійного струму ; гребні двигуни; електропривод вентиляторів	2-6	6-16	0,25	12	20	60
ЭГ14	Потужні двигуни і генератори; гребні двигуни; зварювальні і тягові генератори; двигуни кранів постійного струму; електричні машини постійного струму	8-30	20 - 38	0,25	12	40	45
ЭГ141	Тягові і допоміжні електричні машини ж/д і міського транспорту, а також електричні машини загального промислового застосування	10-30	20 - 60	0,3	17	30	50
ЭГ2А	Допоміжні електричні машини рухливого складу ж/д, тепловозів, промислового транспорту; генератори і	8-21	11 - 27	0,23	12	25	50
ЭГ50	Електродвигун постійного струму МЭ 272, для вентиляторів системи охолодження двигунів транспорту	11-31	19 - 39	-	13	15	60
ЭГ2АФ1	Контактні кільця турбогенераторів і синхронних компенсаторів	6-22	10 - 32	0,23	15	20	90

Продовження таблиці 7.8

1	2	3	4	5	6	7	8
ЭГ61А	Електричні двигуни напругою до 500В для рухливого ж/д складу, сучасних магістральних електровозів	20 - 65	36 - 72	0,15	17	40	60
ЭГ-71УМК	Машини постійного струму напругою до 500 В з важкими умовами комутації	6-14	19 - 35	0,3	12	25	45
ЭГ74	Електричні машини постійного струму з найбільш важкими умовами комутації і різко вираженою нерівномірністю навантажень, що прикладаються; потужні тягові двигуни деяких типів сучасних локомотивів	15 - 55	35 - 75	0,22	20	40	50
ЭГ841	Тягові і допоміжні двигуни міського транспорту; тягові двигуни потужних самоскидів з електроприводом	-	40 - 80	0,16	17	40	55

Таблиця 7.9 - Вугільнографітні марки

Марка	Сфера застосування	Твердість	Питомий ел.опір мкОм·м	Коефіцієнт тертя, не більш	Щільність струму, А/см ² , не більш	Номінальний тиск на щітку, кПа	Лінійна швидкість, м/с, не більш
Г-3	Електричні машини постійного струму напругою до 220 В; генератори з великою силою струму; зварювальні генератори; ; контактні кільця асинхронних двигунів і однофазних перетворювачів	7 - 19	8 - 20	0,30	12	25	60

5 Вуглецеві тріботехнічні матеріали

7.5.1 Прогнозування коефіцієнтів тертя

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

Коефіцієнт тертя k представляє відношення сили тертя до величини нормального тиску:

$$k = \langle F_{\text{тр}} \rangle / P, \quad (7.13)$$

де $F_{\text{тр}}$ – сила тертя;
 P – сила тиску.

Для багатокомпонентних середовищ (рис. 7.2) силу тертя можна визначити у вигляді статистичної суми:

$$F_{\text{тр}} = \sum_{i=1}^N \lambda_i F_i, \quad (7.14)$$

де F_i – сила тертя i -того компонента;
 N – число компонентів;

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

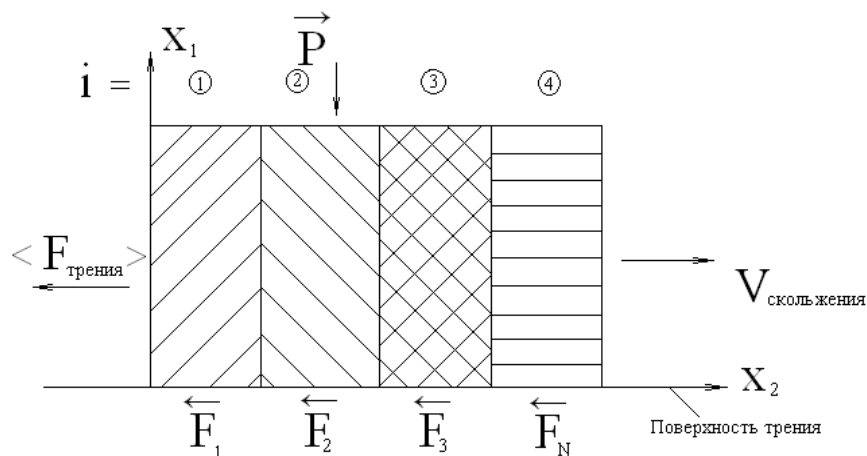


Рисунок 7.2 - Розрахункова схема прогнозування коефіцієнтів тертя k багатокомпонентних композитів.

Випадкова індикаторна функція характеризується моментами розподілу :

$$\begin{aligned} \langle \lambda_i \rangle &= g_i; \\ \langle \overset{\circ}{\lambda}_i \overset{\circ}{\lambda}_i \rangle &= g_i \langle \overset{\circ}{\lambda} \rangle, \end{aligned} \quad (7.15)$$

де g_i – об'ємний зміст i -го компонента в композиті;
 $\langle \dots \rangle$ - оператор статистичного усереднювання.

Сила тертя по контактному майданчику для компонента композиту з номером k визначається (рис. 7.2):

$$F_i = k_i \cdot \xi_{11}^i, \quad (7.16)$$

де k_i – коефіцієнт тертя i -того компонента;
 ξ_{11}^i - контактна напруга i -того компонента.

З урахуванням виразів (7.14) і (7.16) можна записати:

$$F_{\text{об}} = \sum_{i=1}^N \lambda_i k_i \xi_{11}^i. \quad (7.17)$$

Усереднюючи рівняння (7.17) і враховуючи статистичну незалежність співмножників в правій частині рівняння (7.17), отримаємо:

$$\langle F_{\text{об}} \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \lambda_i \rangle \langle k_i \rangle \langle \xi_{11}^i \rangle. \quad (7.18)$$

Середня напруга в компонентах композиту обчислюється за методикою Ставрова В. П. у виді:

$$\langle \xi_{11}^i \rangle = \sigma_{11} + \frac{\langle \overset{\circ}{\lambda}_i \xi_{11}^0 \rangle}{\langle \overset{\circ}{\lambda}_i \rangle}, \quad (7.19)$$

де σ_{11} – макроскопічна напруга на контактному майданчику;
 $\overset{\circ}{\lambda} = \lambda - \langle \lambda \rangle$ - пульсація випадкових функцій.

У рівнянні (7.19) макроскопічна напруга відповідає контактному тиску:

$$\sigma_{11} = P. \quad (7.20)$$

Підставляючи (7.19) в (7.18), середнє значення сили тертя визначається:

$$\langle F_{\text{об}} \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \lambda_i \rangle \langle k_i \rangle \left[\sigma_{11} + \frac{\langle \lambda_i^o \xi_{ij}^o \rangle}{\langle \lambda_i \rangle} \right]. \quad (7.21)$$

Перетворюючи формулу (7.13) з урахуванням (7.20) і (7.21) коефіцієнт тертя багатокомпонентного композиційного матеріалу визначається:

$$k_{\text{тр}} = \sum_{i=1}^N \langle \lambda_i \rangle \langle k_i \rangle + \sum_{i=1}^N \frac{\langle k_i \rangle \langle \lambda_i^o \xi_{11}^o \rangle}{\sigma_{11}}. \quad (7.22)$$

Перший доданок в рівнянні (7.22) представляє значення коефіцієнта тертя, яке розраховують за правилом механічної суміші. Другий доданок визначає поправку, обумовлену впливом структури, заданої λ_i і пружними властивостями компонентів композиту.

У формулі (7.22) кореляційні моменти $\langle \lambda_i^o \xi_{ij}^o \rangle$ визначаються по відомих методиках, викладених в статистичній механіці неоднорідних середовищ.

Запропонована методика випробована на прикладах антифрикційних композиційних матеріалів на основі вуглецю. Структурно-компонентний склад дев'яти серій матеріалів приведені в таблиці 7.10.

В усіх серіях композитів вводиться спеціальний компонент - терморасширений графіт (ТРГ), який значно посилює самозмащувальні властивості розглянутих матеріалів.

Для серій композитів, приведені в таблиці 7.10, механічні характеристики приведені в таблиці 7.11, а трибологічні характеристики в таблиці 7.12.

Таблиця 7.10 - Вуглепластики антифрикційного призначення

Серія зразків	ВМН-4	ВМВ	ТГН-2	СФ-010	ГМТА	ТРГ
1	100			90	10	20
2	100			90	10	10
3	100			90	10	5
4		100		90	10	30
5		100		90	10	20
6		100		90	10	50
7			100	90	10	30
8			100	90	10	20
9			100	90	10	5

Таблиця 7.11 - Механічні характеристики вуглепластиків

Серія зразків	Межа міцності, МПа		Модуль пружності, ГПа	Щільність, г/см ³	Пористість %
	стискування	вигин			
1	198	100	15	1,57	0,16
2	128	125	13	1,59	0,27
3	108	132	11	1,61	0,20
4	92	49	13	1,51	0,31
5	95	79	11	1,42	0,44
6	138	93	8	1,44	0,53
7	84	70	14	1,37	3,69
8	90	77	11	1,39	1,23
9	101	92	9	1,36	1,89

Дослідні значення трибологічних характеристик визначалися на машині тертя СМТ - 1 по системі диск - колодка (рис. 7.3). Зразки для випробувань показані на рис. 7.4.

Таблиця 7.12 - Трібологічні характеристики вуглепластиків

Серія зразків	Коефіцієнт тертя				Зношування	
	50 °С		100 °С		масове, г/см ² ·м	лінійне 10 ⁵ , мм/м
	опыт	расчет	опыт	расчет		
1	0,05	0,04	0,06	0,07	3,49	2,22
2	0,06	0,07	0,11	0,10	1,62	1,02
3	0,12	0,12	0,18	0,19	1,23	0,77
4	0,06	0,07	0,11	0,11	2,34	1,60
5	0,11	0,12	0,17	0,16	5,15	3,61
6	0,14	0,13	0,15	0,17	10,32	7,18
7	0,13	0,12	0,15	0,14	2,42	1,75
8	0,15	0,14	0,19	0,18	5,15	3,65
9	0,19	0,21	0,19	0,20	11,90	8,37

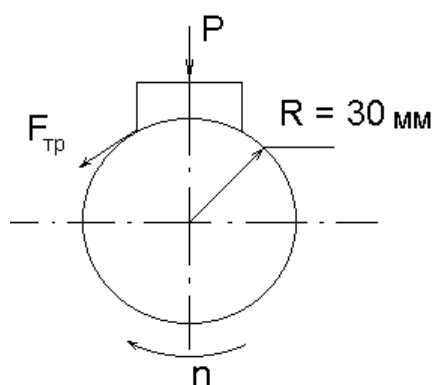


Рисунок 7.3 - Схема проведення експериментів

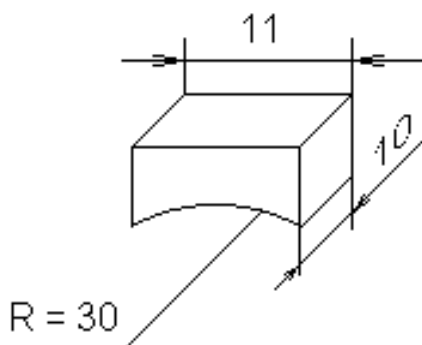


Рисунок 7.4 - Зразки для визначення коефіцієнтів тертя

Коефіцієнти тертя визначалися по формулах:

$$k_{\text{тр}} = \frac{\dot{I}_{\text{тр}}}{P \cdot R}; \quad (7.23)$$
$$M_{\text{тр}} = F_{\text{тр}} \cdot R,$$

де $k_{\text{тр}}$ – коефіцієнт тертя, б/р;

$M_{\text{тр}}$ – момент тертя, Н · м;

$F_{\text{тр}}$ – сила тертя, Н;

n – швидкість обертання, об/мин;

P – сила тиску, Н;

R – радіус тертя, м.

Масовий і лінійний знос в зоні тертя визначався по наступних формулах:

$$I_{\text{м}} = \frac{m_0 - m_{\text{к}}}{2\pi \cdot n \cdot \tau \cdot R}; \quad (7.24)$$
$$I_{\text{л}} = I_{\text{м}} / \rho \cdot S,$$

де $I_{\text{м}}$ – масовий знос, г/м;

$I_{\text{л}}$ – лінійний знос;

m_0 – початкова маса, г;

$m_{\text{к}}$ – кінцева маса, г;

τ – тривалість досліду, мин;

ρ – щільність зразка, г/см³;

S – площа поверхні зносу, см².

З аналізу цих таблиць витікає, що збільшення змісту ТРГ з 5% до 30% забезпечує зниження коефіцієнтів тертя до 57%.

7.5.2 Антифрикційні вуглеграфітові матеріали

Антифрикційні вуглеграфітові матеріали класифікуються за технологічними ознаками на дві групи.

До першої групи відносяться матеріали, при виробництві яких в якості звязуючого використовується кам'яновугільний пек. Перша група

має позначення АТ (антифрикційний обпалений) і АГ (антифрикційний графітований).

До другої групи відносяться матеріали на основі звязуючих, які є штучними смолами. Матеріали цієї групи маркуються або АФГ (антифрикційний графітопласт) або АМС (матеріали на основі елементоорганічних термореактивних смол і різних добавок).

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

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

Просочення металевими сплавами дозволяє їх використання в умовах відсутності мастила в різних середовищах - воді, рідкому паливі, фреоні і так далі. Як металеві сплави зазвичай використовуються баббіти, бронзи.

Матеріали цієї групи мають деформацію руйнування 1-2%, коефіцієнт тертя 0,05-0,10. Характеристики матеріалів цієї групи приведені в таблиці 7.13 – 7.16.

Таблиця 7.13 - Властивості обпалених і графітованих антифрикційних матеріалів

Марка	Щільність, г/см ³	Межа міцності, кгс/см ²		Модуль пружності при стискуванні, 10 ⁵ кгс/см ²	Коефіцієнт теплопровідності (20°С), ккал/м·год·°С	Коротка технологія
		При стискуванні	При вигині			
АО-1500	1,65-1,70	1500-1800	600-800	1,6	20	Пресування під тиском 1500кгс/см ²
АО-600	1,60-1,65	1100-1500	500-700	1,4	20	Пресування під тиском 600кгс/см ²
АО-1500-СО5	2,70-3,00	2600-2800	1000-1200	1,7	30	Просочення сплавом свинцю (95%) і олова (5%)
АО-1500-Б83	2,60-2,90	2500-2700	900-1000	1,7	30	Просочення бабітом марки Б83
АГ-1500	1,70-1,80	800-1000	400-500	1,3	50	Пресування під тиском 1500кгс/см ²
АГ-600	1,65-1,75	600-800	350-400	1,0	50	Пресування під тиском 600кгс/см ²
АГ-1500-СО5	2,50-3,10	1500-1600	600-750	1,35	70	Просочення сплавом свинцю (95%) і олова (5%)
АГ-1500-Б83	2,40-2,80	1400-1500	500-600	1,35	70	Просочення бабітом марки Б83
АГ-1500-БрС30	2,20-2,50	1500-1600	600-700	1,32	65	Просочення свинцевою бронзою
ЭГ-О-Б83	2,80-3,20	800-900	220-260	0,6	70	Просочення бабітом марки Б83

Таблиця 7.14 - Властивості графітофторопластових антифрикційних матеріалів

Показники	7В-2А	АФГМ	АФГМ-80ВС
Щільність, г/см ³	1,9-2,0	2,1-2,3	2,05-2,15
Водопоглинання, %	0-0,1	0-0,02	0-0,05
Межа міцності при стискуванні, кгс/см ²	350-580	150-260	110-190
Межа міцності при вигині, кгс/см ²	200-300	100-150	-
Твердість, кгс/см ²	8,5-12,9	6,7-14,3	6,0-9,5
Коефіцієнт теплопровідності (20°С), ккал/м·ч·°С	7-15	1,0-1,5	0,5-1,0
Коефіцієнт термічного розширення 10 ⁻⁶ 1/К	1,5-2,5	4,0-7,0	8,0-13,0
Модуль пружності при стискуванні, 10 ⁵ кгс/см ²	0,09-0,12	0,07-0,10	0,06-0,09
Допустима робоча температура, °С	250	180	200
Гнучкість	Погана	Хороша	Дуже хороша

Таблиця 7.15 - Властивості графітофторопластових антифрикційних матеріалів

Показники	АМС-1	АМС-3
Щільність, г/см ³	1,76-1,80	1,78-1,80
Межа міцності при стискуванні при 20°С, кгс/см ²	1500-1600	1000-1100
Межа міцності при стискуванні при 200°С, кгс/см ²	300-400	260-320
Водопоглинання, вес. %	0,1-0,2	0,01
Коефіцієнт теплопровідності (20°С), ккал/м·ч·°С	3-5	10-15
Коефіцієнт термічного розширення, 10 ⁻⁶ 1/К	3-5	3-5
Допустима робоча температура, °С більш 1000годин	180-200	180-200
Допустима робоча температура, °С більш 100годин	270-350	270-350
Коефіцієнт тертя	0,05-0,20	0,09-0,25

Таблиця 7.16 - Властивості графітофторопластових антифрикційних матеріалів

Показники	НИГРАН	НИГРАН-В	ПРОПАГ	АГПФ-300
Щільність, г/см ³	1,65-1,70	1,80-1,85	1,90-1,95	1,90-1,93
Межа міцності при стискуванні, кгс/см ²	900-1200	1400-1600	1200	800
Межа міцності при вигині, кгс/см ²	300-400	500-600	350	250
Газопроникність, см ² /сек	0,01-5·10 ⁻³	5·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁵
Коефіцієнт термічного розширення, 10 ⁻⁶ /К	4-5	4-5	3,5-4,5	3,5-4,5
Коефіцієнт теплопровідності (20°С), ккал/м·год·°С	10-15	10-15	50	50
Максимальна робоча температура, °С	-	300	200	300

7.5.3 Фрикційні вуглецеві матеріали

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

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

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

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

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

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

Властивості фрикційних матеріалів нового покоління приведені в таблиці 7.17

Таблиця 7.17 – Фізико-механічні характеристики вуглецевих фрикційних композитів

Марка	Термар-ФММ	Термар-ДФ	Термар-АДФ
Щільність, г/см ³	1,70-1,75	1,80-1,85	1,80-1,90
Межа міцності, МПа			
- стискування	100-120	120-150	150-200
- вигин	140-160	80-85	130-150
- зрушення	5-10	9-10	15-20
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/м·°С			
-паралельно осі пресування	15-20	23-25	30-40
-перпендикулярно осі пресування	35-40	50-100	50-60
Температурний коефіцієнт лінійного розширення, 1/°С			
20-200°С		0,5-1,0	0,1
200-400°С		0,8-1,3	0,3
400-600°С		1,1-1,5	0,7
Коефіцієнт тертя	0,35-0,40	1,5-2,0	0,25-0,30
Лінійний знос, мкм/гальмування	0,25-0,50	0,28-0,35	0,50-1,00

Зміна характеристик, приведених в таблиці 7.17 досягається зміною схеми армування композиційного матеріалу, зміною типу вуглецевого наповнювача, матричного матеріалу і технологією отримання.

Досить повно умовам, що накладаються на фрикційні матеріали вузлів гальмування високоенергетичних машин, задовольняють вуглець-алюмінієві композити із вмістом вуглецевих волокон до 20%.

7.5.4 Тріботехнічні характеристики вуглець-алюмінієвих композитів

Вуглець-алюмінієві композити мають високу теплопровідність, низьку щільність, високу міцність і зносостійкість. Такий набір характеристик обумовлює застосування цих композитів як фрикційні елементи вузлів тертя високоенергетичних пристроїв.

Отримання вищезгаданих матеріалів можливе як методом рідкофазного поєднання алюмінієвої матриці і вуглецевого волокнистого наповнювача, так і шляхом гарячого пресування вуглецевих волокон спільно з алюмінієвим порошком.

При рідкофазному поєднанні розплаву алюмінію і вуглецевих волокон відбувається хімічна взаємодія, яка при температурі вище 873К призводить до утворення карбїду алюмінію, що знижує механічні характеристики вуглецевих волокон і міцність адгезійних зв'язків на межі "волокно-матриця".

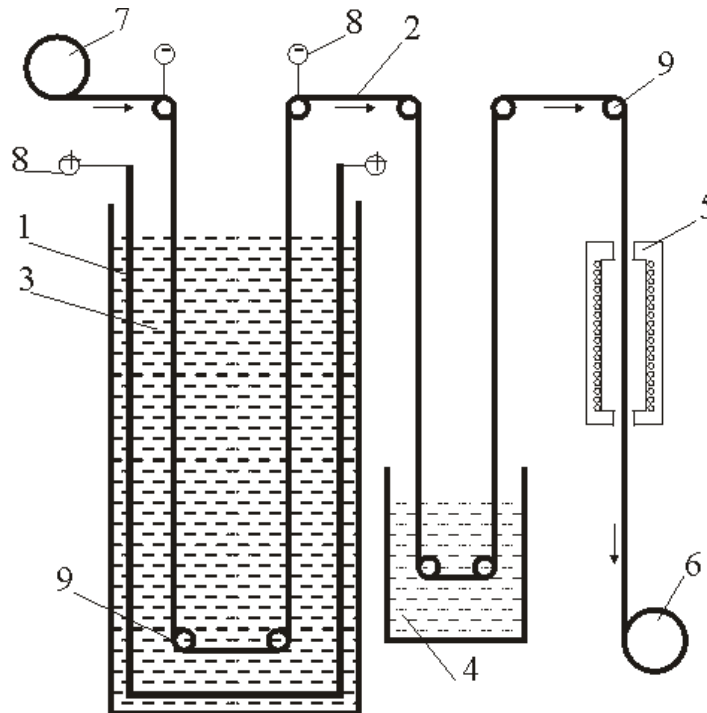
Для запобігання хімічній взаємодії здійснюють нанесення на вуглецеві волокна високотемпературних захисних покриттів на основі міді, нікелю, хрому та ін.

Застосуванням захисних покриттів, прискорюючих змочування волокнистого наповнювача розплавом матричного матеріалу, також досягається підвищення експлуатаційних характеристик цих композитів.

Оцінка можливості безперервного нанесення електролітичних захисних покриттів реалізується експериментальним шляхом. Експериментальні дослідження процесів електролітичного обміднення, хромування і нікелювання проводили на вуглецевих волокнах типу

УКН- 5000, приведених у вигляді джгута, що складається з комплексу елементарних волокон.

Для реалізації електролітичного нанесення захисних покриттів розроблена установка, приведена на рис. 7.5. Привід, на змонтованій установці, забезпечує можливість зміни в широкому діапазоні швидкості переміщення вуглецевих волокон, що дозволяє варіювати тривалість нанесення захисних покриттів.



1 - анод; 2 - вуглецеве волокно; 3 - електроліт; 4 - ванна відмивання волокон; 5 - трубчаста піч для сушки волокон; 6 - привід протягання волокна; 7 - бобіна з волокном; 8 - токопідводи; 9 - направляючі ролики

Рисунок 7.5 - Установа для нанесення електролітичних захисних покриттів на вуглецеві волокна

Склади електролітів для обміднення, хромування і нікелювання вуглецевих волокон приведені в таблиці 7.18.

Таблиця 7.18 - Склад електролітів для електролітичного нанесення покриттів на вуглецеві волокна (г/л)

Вид покриття	CuSO ₄ ·5H ₂ O	H ₂ SO ₄	HCl	CrO ₃	KF·2H ₂ O	NiSO ₄	MgSO ₄ ,	KCl
Мідне	200	60	50					
Хромове				400	12			
Нікелеве						70	45	5

Процеси нанесення захисних покриттів на вуглецевих волокнах реалізовані при температурі 20 - 30°C. Параметри процесів електролізу і отриманих покриттів представлені в таблиці 7.19.

Таблиця 7.19 - Параметри електролітичних процесів нанесення покриттів на вуглецеві волокна

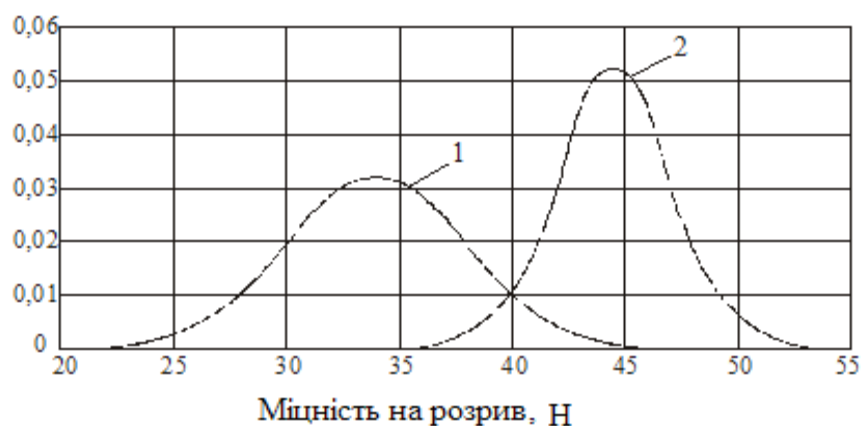
Катодний струм, А/дм ²	Напруга, В	Тривалість, с	Тип покриття	Покриття	
				Товщина, 10 ³ , мкм	Коефіцієнт однорідності, k ₀
1	2	3	4	5	6
0,30	2,1	60	мідь	0,011	0,60
0,30	2,1	120	мідь	0,023	0,60
0,30	2,1	180	мідь	0,025	0,50
0,15	0,6	60	мідь	0,004	0,90
0,15	0,6	120	мідь	0,012	0,90
0,15	0,6	180	мідь	0,015	0,80
1,27	10	30	хром	0,002	0,70
1,27	10	60	хром	0,003	0,65
1,27	10	120	хром	0,007	0,60
1,27	10	180	хром	0,010	0,55
1,27	10	240	хром	0,012	0,50
0,58	6	30	хром	0,001	0,95
0,58	6	120	хром	0,004	0,85
0,58	6	180	хром	0,005	0,80

Продовження таблиці 7.19

1	2	3	4	5	6
0,58	6	240	хром	0,006	0,70
0,58	6	300	хром	0,008	0,65
0,123	6	360	нікель	0,200	0,85
0,123	6	600	нікель	0,300	0,75
0,25	10	300	нікель	0,250	0,80
0,25	10	180	нікель	0,470	0,85
0,25	10	120	нікель	0,210	0,98
0,50	18	90	нікель	0,200	0,75

З аналізу даних, приведених в таблиці 7.19 витікає, що якнайповніше вимогам по захисту вуглецевих волокон задовольняють нікелеві покриття, отримані при величині катодного струму $0,25 \text{ А/дм}^2$, напрузі електролізу 10 В і тривалість процесу 120 с.

Оцінка якості захисних покриттів проводиться шляхом визначення розривного навантаження вуглецевих волокон з покриттям і без нього. Розривне навантаження вуглецевих волокон визначається на машині МР- 30. Базова довжина волокон складає 130 - 150 мм, швидкість вантаження - 30 мм/хв. Як приклад приведені криві розподілу розривного навантаження вуглецевих волокон з нікелевим покриттям (рис. 7.6).



1 – без покриття; 2 – з нікелевим покриттям

Рисунок 7.6 - Розподіл розривного навантаження вуглецевих волокон

Оцінка математичного очікування розподілу розривного навантаження для волокон без покриття складає 35,3 Н, волокон з покриттям - 44,7 Н. Оцінка дисперсії розподілу складає відповідно до 35,3 і 16,6. Нікелеве покриття забезпечує збільшення середнього значення розривного навантаження волокон практично в два рази.

Для гарячого пресування вуглець-алюмінієвих композитів на основі алюмінієвого порошку ПА- 0 і алюмінієвої пудри ПАП найбільш підходить вуглецеве волокно з нікелевим покриттям. Це покриття має найбільшу однорідність і хорошу проникність. Характеристики матричних компонентів вказаних композитів приведені в табл. 7.20.

Таблиця 7.20 - Хімічний (%) і гранулометричний склад (мкм) матричних матеріалів вуглець-алюмінієвих композитів

Найменування	Al	Fe	Si	Cu	Mn	Волога	Гранулометричний склад
ПА-0	98,88	0,50	0,40	0,02	-	0,20	200...250
ПАП	98,99	0,35	0,40	0,05	0,01	0,20	1,0... 30,0

Пресування вуглець - алюмінієвих композитів реалізується в закритій прес-формі при температурі 450 °С і питомому тиску 60 МПа за класичною технологією порошкової металургії. Склад отриманого композиту і його характеристики приведені в таблиці. 7.21.

Таблиця 7.21 - Залежність властивостей пресувань вуглець - алюмінієвих композитів від їх складу

Склад вуглець - алюмінієвих композитів, %			Щільність пресування, г/см ³	Твердість пресування, Н/мм ²	Коефіцієнт тертя, k _{тр}
Углеродное волокно	ПА-0	ПАП			
10	45	45	2,18	570	0,82
15	42	43	2,10	500	0,71
30	40	30	2,07	310	0,49
40	40	20	2,06	240	0,39
60	28	12	1,46	270	0,15

Щільність пресувань вуглець - алюмінієвих композитів визначали методом гідростатичного зважування за стандартною технологією. Твердість (по Брунелю) визначали на твердомірі типу ТШ-2М з використанням сталеві кульки діаметром 6мм при величині навантаження 1840 Н. Час додатка навантаження - 30с.

На твердість пресування істотний вплив робить вміст вуглецевих волокон. Із збільшенням змісту вуглецевих волокон до 40 - 50% твердість пресування знижується на 60%. При подальшому збільшенні вмісту вуглецевих волокон до 60% твердість пресування зростає на 16% відносно її мінімального значення.

Коефіцієнти тертя визначалися на машині тертя СМТ- 1 по системі "диск-колодка". Диск виконували з сірого чавуну діаметром 60мм, зразок вуглець - алюмінієвого композиту - у вигляді колодки з розмірами 16x11x10мм. Сторона 16x10мм заздалегідь притиралася по робочій поверхні диска. Питомий тиск складав 16кг/см^2 , швидкість відносного ковзання - 3,0м/с. Температура в процесі дослідження складала $100 \pm 10^\circ\text{C}$.

З аналізу цих таблиць витікає, що коефіцієнти тертя вуглець - алюмінієвих композитів змінюються в широких межах. Залежно від змісту вуглецевих волокон ці композити можуть застосовуватися як фрикційні, так і антифрикційних матеріалів.

7.6 Контрольні питання до розділу 7

1. Структура процесу силіціювання карбонізованих ВКМ.
2. Методика розрахунку просочення ВКМ розплавом кремнію.
3. Хімічний склад силіційованих ВКМ.
4. Марки силіційованого графіту і їх властивості.
5. Отримання скловуглеця.
6. Властивості скловуглеця.
7. Отримання пірографіта.
8. Структура і властивості пірографіта.
9. Види щіток для електричних машин.

10. Види контактних вставок струмоприймачів електрорухливого складу.
11. Поняття коефіцієнтів тертя.
12. Розрахункова схема прогнозування коефіцієнтів тертя.
13. Схема експериментального визначення коефіцієнтів тертя.
14. Визначення інтенсивності лінійного і масового зносу.
15. Антифрикційні вуглеграфітові матеріали.
16. Фрикційні вуглецеві матеріали.
17. Отримання вуглець - алюмінієвих матеріалів триботехнічного призначення.
18. Характеристики вуглець - алюмінієвих композитів.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. А.К. Санников, А.Б. Сомов, В.В. Ключников, и др. Производство электродной продукции. М.: «Металлургия», 1985. – 129с.
2. А.Н. Селезнев. Углеродистое сырье для электродной промышленности. М.: «Политиздат», 2000. – 256с.
3. Ю.С. Дубов, Н.Я. Корф. Обогащение антрацитов. М.:«Недра», 1971.– 221с.
4. Е.Ф.Чалых.Технология углеграфитовых материалов. М.: «Металлургиздат», 1963. – 304с.
5. А.С. Фиалков. Углеграфитовые материалы. М.: «Энергия», 1979. – 320с.
6. Е.Ф.Чалых. Производство электродов. М.: «Металлургиздат», 1954. – 328 с.
7. А.С. Фиалков. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: «Аспект Пресс», 1997.– 718с.
8. Г.К. Мирошниченко. Термическая обработка антрацита. М.-Л: Metallurgizdat, 1941. – 207с.
9. М.Л. Улановекий, С.Д. Меньшикова, Ю.В. Зенгерманн. О реакционной способности термически обработанных антрацитов. «Химия твердого топлива», 1984. №1. – С.27- 31.
- 10.В.С. Веселовский. Угольные и графитные конструкционные материалы. М.: Наука, 1966. – 227с.
- 11.Б.Ф. Петров. Дросселирование потока угольной шихты в электро - кальцинаторе. Современная электрометаллургия, 2005. №1. – С.49-54.
- 12.Ю.К. Науменко, О.П. Шатков, Безопасность труда в электродном производстве. М.: «Металлургия», 1986. – 136с.
- 13.Теснер П.А. Образование углерода из углеводородов газовой фазы. - М.: Химия, 1972. - 135 с.
- 14.Лехницкий С.Г. Теория упругости анизотропного тела. - М.: Наука, 1977. - 415 с.
- 15.Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Справочник / Под ред. В.П.Соседова. - М.: Metallurgiya, 1975. - 334 с.

16. Кноп А. Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе. М.: Химия, 1983.-279с.
17. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия, 1974.-374с.
18. Углеродные волокна и углекомполиты. М.: Мир, 1988.-294с.
19. Рогайлин М.И., Чалых Е.Ф. Справочник по углеграфитовым материалам. Л.: Химия, 1974.-205с.
20. Скачков В.А., Середич В.И., Карпенко В.Д. Технология углеграфитовых материалов. Методические указания, Запорожье, ЗГИА, 2002.-191с.
21. Шрайбер Я.С. Ультразвуковая дефектоскопия. М.: Металлургия, 1965.-391с.
22. Кондратьев В.А., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. - М.: Наука, 1974. - 558 с.
23. Цыплаков О.Г. Научные основы технологии композиционных волокнистых материалов. Пермь: Пермское книжное издательство, 1974. - 315 с.
24. Дерягин Б.В., Федосеев Д.В. Рост алмаза и графита из газовой фазы. - М.: Наука, 1977. - 166 с.
25. Тарабанов А.С., Костиков В.И. Силицированный графит. - М.: Металлургия, 1977. - 208 с.
26. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1967. - 491 с.
27. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. - М.: Химия, 1985. - 448 с.
28. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979. - 248 с.
29. Бутковский А.Г. Структурная теория распределенных систем. - М.: Наука, 1977. - 319 с.
30. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. - М.: Химия, 1985. - 240 с.
31. Ставров В.П., Дедюхин В.Г., Соколов А.Д. Технологические испытания реактопластов. - М.: Химия, 1981. - 245 с.

32. Пластики конструкционного назначения /сб. научн. тр. под ред. Е.Б. Тростянской. - М.: Химия, 1974. - 302 с.
33. Б.Ф.Петров. Энергосбережение в производстве электродного термоантрацита. – К.: «Экотехнология», 2006. – 144с.
34. Производство анодной массы. Янко Э.А., Воробьев Д.Н.: Металлургия, 1975. 128 с.
35. Электроды рудовосстановительных электропечей. Гасик М.И. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1984. 248 с.
36. Самообжигающиеся электроды рудовосстановительных электропечей. Гасик М.И. М.: Металлургия, 1976. 368 с.
37. Рябинин Д.Д., Лукач Ю.Е. Смесительные машины для углеродистых смесей. М., «Машиностроение», 1972. 212 с.
38. Темкин И.В. Производство электроугольных изделий. М. «Высшая школа», 1970. 215 с.
39. Чалых Е.Ф. Технология и оборудование электродных и электроугольных предприятий. М., «Металлургиздат», 1972. 432 с.
40. Привалов В.Е., Степаненко М.А. Каменноугольный пек. М.: Металлургия, 1981. 208с.
41. Соседов, Чалых Е.Ф. Графитация углеродных материалов. – «Металлургия», 1984, с.285.
42. Аронов С.Г, Нестереко Л.Л.- Химия твердых горючих материалов. – Металлургиздат 1960, с. 328.
43. Бурмистр М.В., Мокиенко Р.Л., Липко Е.А., Кобельчук Ю.М. Разработка основ получения углепрепрегов на основе водорастворимых фенолформальдегидных олигомеров с пониженной токсичностью. // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – №1. С. 65 – 68.
44. Герасимов М.Н. Пропитка тканей: теория процесса, технология, оборудование. Иваново: Изд-во ИГТА, 2002. – 175 с.
45. Бушуев Ю.Г., Пересин М.И., Соколов В.А. Углерод – углеродные композиционные материалы: Справ. Изд. М.: Металлургия, 1994. 128с.
46. Колесников С.А. Термостабилизация и карбонизация пластиков // Термоустойчивость пластиков конструкционного назначения. М.: Машиностроение, 1980. – С. 213 – 237.

47. Байгушев В.В., Лутков А.И., Калинин Э.В. Промышленные испытания температурных режимов обжига полимерных карбоволокнитов // Сборник трудов НИИГрафита. XXII. - 1988. – С. 31 – 35.
48. Нагорный Г.В. Изменение кристаллической структуры углеродных материалов в процессе термического и термобарического воздействия // Структура и свойства углеродных материалов. М.: Металлургия, 1987. – С. 82 – 88.
49. Прокурин В.Н., Сафонова В.З. Структурные изменения в углепластике при высокотемпературной обработке. – Химия твердого топлива. - №3. – 1989. С. 99 – 103.
50. Плаченев Т.Г., Колосенцев С.Д. Порометрия. – Л.: Химия, 1988. – 176с
51. Скачков В.А., Иванов В.И., Карпенко А.В., Болюк С.В., Моисейко Ю.В. Исследование остаточного напряженного состояния в пластинчатом прографите. Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и образовании, Сборник научных трудов. Технические науки, Том 4, Одесса 2008., - С. 43-45.