Міністерство освіти і науки України
Запорізька державна інженерна академія

В.О. Скачков
О.Р. Бережна
Г.В. Карпенко

ТЕХНОЛОГІЯ ВУГЛЕГРАФІТОВИХ ТА ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Методичні вказівки до лабораторних робіт

для студентів ЗДІА
*напряму підготовки **6.050401 «Металургія»***
денної та заочної форм навчання

Запоріжжя
2014

Міністерство освіти і науки України
Запорізька державна інженерна академія

ТЕХНОЛОГІЯ ВУГЛЕГРАФІТОВИХ ТА ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Методичні вказівки до лабораторних робіт

для студентів ЗДІА
напряму підготовки ***6.050401 «Металургія»***
денної та заочної форм навчання

Рекомендовано до видання
на засіданні кафедри МКМ,
протокол № 13 від 04.03.2014 р.

Технологія вуглеграфітових та вуглецевих композиційних матеріалів. **Методичні вказівки до лабораторних робіт для студентів ЗДІА напряму підготовки 6.050401 “Металургія”, денної та заочної форми навчання / Укл.: В.О. Скачков, О.Р. Бережна, Г.В. Карпенко - Запоріжжя, 2014. – 50с.**

Методичні вказівки призначено для студентів спеціальності “Металургія кольорових металів”, що виконують лабораторні роботи за курсом “ Технологія вуглецевих і композиційних вуглеграфітових матеріалів”. Вказівки містять теоретичні та практичні відомості щодо проведення лабораторних робіт.

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

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

ЗМІСТ

ВСТУП..... 4

Лабораторна робота № 1 Вивчення властивостей волокнистих наповнювачів..... 5

Лабораторна робота № 2 Вивчення технологічних характеристик зв'язуючих матеріалів..... 15

Лабораторна робота № 3 Визначення кута змочування волокнистих матеріалів рідким зв'язуючим..... 21

Лабораторна робота № 4 Вивчення мікро- і макроструктури вуглецевих композитів..... 25

Лабораторна робота № 5 Визначення щільності й пористості вуглецевих матеріалів..... 30

Лабораторна робота № 6 Визначення газопроникності сипучих середовищ..... 38

Лабораторна робота № 7 Визначення еклектроопору сухої графітованої шихти..... 45

ЛІТЕРАТУРА..... 50

ВСТУП

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.

У різних роботах 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 напряму 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.

Матеріал відповідає робочій програмі підготовки студентів по дисципліні "Технологія вуглеграфітових і вуглецевих композиційних матеріалів"

Лабораторна робота № 1

ВИВЧЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВОЛОКНИСТИХ НАПОВНЮВАЧІВ

Мета роботи:

- встановити експериментальним шляхом міцність ниток, джгутів або ровінгів;

- вивчити залежність міцності волокнистих наповнювачів від величини радіуса перегину;

- вивчити типи структур наповнювачів, які зіткано на основі волокон різної природи й дослідити їх механічні властивості.

1 Теоретична частина

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°С, вміст вуглецю (С) до 90 мас. %;

2) карбонізованне, ТТО 800 - 1500°С, вміст С 91-98 мас. %;

3) графітовані, ТТО вище 1500°С, вміст С > 99 мас. %.

При такій класифікації усі волокнисті вуглецеві матеріали можна розділити на дві великі групи: вугільні і графітовані, або низко- 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. 1.1).

Таблиця 1.1 - 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.).

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. 1.1, розроблена з використанням методів малокутового розсіювання і електронної мікроскопії.

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.

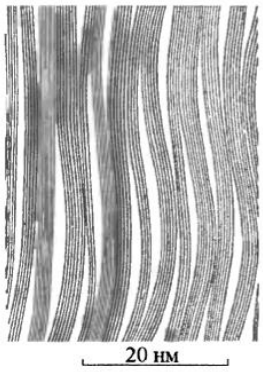


Рисунок 1.1 - Схематичне зображення стрічкової структури вуглецевого волокна

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 - 30нм. Середній діаметр пор у волокон, отриманих в інтервалі 900 - 2900°С, знаходиться в межах 0,6 - 8,0нм.

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.

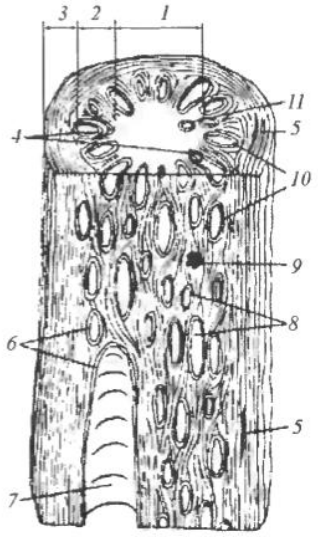
На основі узагальнення запропонованих моделей структура анізотропного ВВ може бути представлена схемою, де основним елементом структури анізотропного ВВ є молекулярна (базисна) стрічка ароматичного вуглецю, що конденсує. Така проміжна стрічкова гетероароматична

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°С, у яких L_a= 2-20нм, L_c=1 - 12нм, відстань між сусідніми площинами в кристаліті d_{002} = 0,372 - 0,339нм. 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. 1.2).



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 1.2 - 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.

Для виготовлення армованих композиційних матеріалів використовують волокнисті наповнювачі. Вони діляться на наступні типи: кручені нитки, трощені кручені нитки, ровінги (джгути), тканини, зіткані ровінги, мати з рублених або безперервних ниток.

Кручені нитки це одиночні первинні нитки, які піддаються крученню на кільцекрутильних машинах. Кількість круток на довжині один метр 10...40 разів.

Трощені кручені нитки це складені й піддані зворотній крутці кручені нитки, які отримують на стандартному ткацькому устаткуванні, в основному зі скляних, базальтових й органічних елементарних волокон. Трощені нитки містять 4...18 складань.

Рублені нитки це пучки розрізаних елементарних волокон довжиною 3...13 мм, просочених органічним апретом. Такі нитки застосовуються для виробництва наповнених композитів методом пресування або лиття під тиском.

Ровінги (джгути) це не кручені первинні нитки (або елементарні волокна), які намотують паралельно один одному (на бобіну). Ровінги одержують зі скляних, базальтових, вуглецевих, органічних елементарних волокон і застосовують для виробництва скло-органо-вуглепластиків.

Тканини одержують на стандартному ткацькому обладнанні плетенням трощених кручених ниток. Тканини бувають полотняного, саржевого або сатинового плетення. У тканинах полотняного плетіння нитки основи й утка взаємно переплітаються через одну нитку. У тканинах саржевого плетіння нитка утка проходить через дві нитки основи, при цьому на поверхні тканини утворюється візерунок з діагональних ліній. У тканинах сатинового плетіння кожна нитка утка проходить над трьома та більше нитками основи.

Особливу форму плетення мають об'ємні тканини, у яких є два або більше шарів ниток основи, які переплітаються нитками утка додатково в перпендикулярній площині.

Тканини одержують із ниток на основі елементарних скляних, базальтових, органічних й вуглецевих волокон. Вони застосовуються для одержання композитів методами намотування й пресування.

Зіткані ровінги це джгутові тканини із двоосьовою орієнтацією волокон (у більшості випадків полотняного плетення).

В окремих випадках одержують зіткані ровінги з односпрямованою орієнтацією волокон.

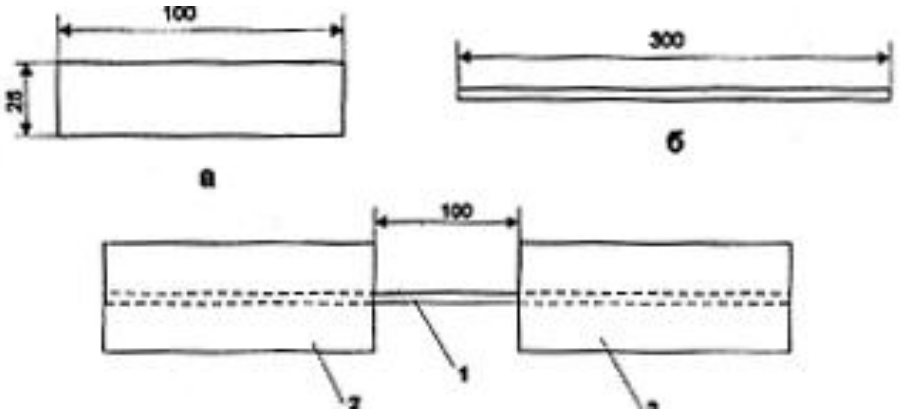
Мати це листові матеріали з рублених або безперервних волокон, хаотично розподілених в об’ємі матеріалу. Вони застосовуються для одержання прес-композицій.

2 Визначення міцності й модуля пружності волокнистих наповнювачів

2.1 Виготовлення зразків для дослідження

Із щільного паперу вирізають заготівки (паперові смужки) згідно рис.1.3а.

Далі здійснюють підготовку (рис. 1.3б) заготівок зразків з різних волокнистих наповнювачів (скляних, графітованих, поліамідних). За рис. 1.3в виготовляють зразки шляхом наклеювання по обидва боки заготівок із волокнистих наповнювачів паперових смужок. Для приклеювання використовують клей ПВА або епоксидну композицію, що складається з 100 вагових частин смоли ЕД-20 й 15 вагових частин поліетиленполіаміду (ПЕПА).



1 - волокнисті наповнювачі; 2 - паперові смужки

Рисунок 1.3 – Виготовлення зразків для дослідження волокнистих наповнювачів

Виготовляють не менше десяти зразків для кожного типу волокнистих наповнювачів. Далі зразки сушать у термошафі при температурі 50...60°С протягом 20...30 хв.

2.2 Визначення механічних характеристик волокнистих наповнювачів

На розривній машині РМ-30 визначають максимальне розривне зусилля й одержують діаграми розтягання зразків.

Розраховують площу поперечного перерізу волокон у наповнювачах (нитках, джгутах) по формулі:

$$S = \frac{T}{\rho \cdot 10^6}\ , \qquad (1.1)$$

де S - площа поперечного перерізу, *см*^{2};

T - лінійна щільність джгута (нитки), *текс*;

ρ – щільність волокон, *г/см*^{3}.

Показники лінійної щільності T визначають зважуванням відрізка досліджуваного наповнювача відомої довжини:

$$T = \frac{m}{l} \cdot 10^6\ , \qquad (1.2)$$

де m - маса відрізка, *г*;

l - довжина відрізка, *мм*.

Щільність волокон визначають з довідників.

Розраховують руйнівне напруження при розтяганні σ^i, визначають середнє значення σ_B та коефіцієнт варіації I по нижченаведених формулах:

$$\sigma_B^i = \frac{P_p^i}{S}, \qquad (1.3)$$

де P_p^i - розривне зусилля в i-тому досліді.

$$\overline{\sigma}_B = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\sigma_B^i\ , \qquad (1.4)$$

де N – кількість дослідів.

$$I = \frac{\frac{1}{N(N-1)}\sum(\sigma_B^i - \overline{\sigma}_B)^2}{\overline{\sigma}_B}, \qquad (1.5)$$

Отримані результати записують у таблицю 1.2

Таблиця 1.2

Середня площа джгута (нитки), см^2	Руйнуюче навантаження джгута, Н	Руйнуюче напруження, Па	Коефіцієнт варіації

2.3 Дослідження впливу радіуса перегину на руйнівне напруження волокнистих наповнювачів

У нижній захват розривної машини типу РМ-30, підготовленої до роботи, встановлюють пристрій зі змінним роликом. Випробуванням піддають зразки в кількості не менш п’яти штук для джгутів кожного типу волокон.

Зразок закріплюють у верхньому затискачі, пропускають його під згинаючою головкою й закріплюють у затискному пристрої.

Визначають руйнівне навантаження й розраховують руйнівне напруження σ_P.

Використовуючи змінні згинаючі голівки з радіусами $R_{виг}$= 1, 3, 6 й 16 мм, проводять випробування не менше п'яти зразків всіх типів джгутів (ниток) для кожного радіуса згинаючої головки.

Отримані результати заносять у таблицю 1.3 і будують графік залежності $\sigma_P=f(R_{виг})$

Таблиця 1.3

Тип наповнювача	Радіус згинаючої головки, мм	Руйнуюче навантаження, Н	Руйнуюче напруження, Па

2.4 Вивчення структурних властивостей та руйнівного напруження листових волокнистих наповнювачів різної природи

2.4.1 Визначення структурних властивостей

Визначають текстуру й напрямок ниток основи й утка скляних тканин, вуглецевих тканин, асботканин, капронової й поліамідної тканин. Нитки основи спрямовані уздовж довжини полотнища тканини, а нитки утку - перпендикулярно до ниток основи. Для визначення типу плетіння тканого наповнювача від полотнища тканини відрізають зразок розміром 100 х 100 мм і

поміщають його на предметний столик мікроскопа. Переміщаючи предметний столик зі зразком щодо об'єктиву мікроскопу, визначають тип плетіння.

2.4.2 Визначення руйнівного напруження при розтяганні тканих наповнювачів уздовж основи й уздовж утка

З полотнищ тканин кожного типу вирізають п'ять зразків уздовж основи й п'ять зразків - уздовж утка у вигляді смуг довжиною 100 мм і шириною 20 мм. Далі за допомогою епоксидної смоли по обидва боки зразків наклеюють тримачі з алюмінієвої фольги. Смолу отверджують при температурі 90°С у термошафі протягом 2 годин.

Перед випробуванням за допомогою мікроскопу вимірюють товщину зразків у декількох місцях і розраховують середнє значення. На розривній машині типу РМ-30 визначають розривне зусилля *Р*.

Отримані результати зводять у таблицю 1.4.

Таблиця 1.4

Тип наповнювача	Текстура наповнювача	Напрям розтягання	Розміри зразків		Розривне зусилля, Н
			товщина, м	ширина, м	

Лабораторна робота № 2

ВИВЧЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЗВ’ЯЗУЮЧИХ МАТЕРІАЛІВ

Мета роботи:

- визначення кількості отвержувача для приготування зв’язуючого;
- визначення в’язкості зв’язуючого.

1 Теоретична частина

Полімерна матриця (зв’язуюче) - найважливіший компонент вуглець-вуглецевого композиційного матеріалу, що визначає його технологічні й експлуатаційні властивості. Найбільше значення мають зв’язуючі матеріали, що представляють собою низьков’язкі або легкорозчинні продукти, які називаються термореактивними смолами. Вони здатні отвережуватися - перетворюватися в полімер сітчастої структури під дією теплоти, отвержувачів і каталізаторів отвердження.

До зв’язуючих матеріалів на основі ненасичених складних ефірів належать полімалеінати, олігоакрілати, форполімери ефірів олілового спирту, їхньої суміші між собою або з низькомолекулярними мономерами. Отвердження таких зв’язуючих відбувається за механізмом радикало-ланцюгової полімеризації, що ініціюється нагріванням, з утворенням тільки вуглець-вуглецевих зв'язків без виділення низькомолекулярних речовин. Промисловістю випускаються полімалеінатні зв’язуючі наступних марок: ПН-1, ПН-2, ПН-3, ЗСП-2, ПН-6, ПН-62, НПС-609-22М, НПС-609-21 й ін.

Основний компонент епоксидних зв’язуючих – суміш олігомерних продуктів з епоксидними групами в кінцевих ланках - епоксидні смоли. Епоксидні смоли одержують двома способами:

- взаємодією епіхлоргідрина із двохатомними спиртами або фенолами з утворенням цигліцидних оксіефірів або з ароматичними амінами з утворенням дигліцидних оксіамінів;

- епоксидуванням з'єднань, що містять подвійні зв'язки.

Найбільшого поширення одержали діанові епоксидні смоли типу ЕД, епоксифенольні смоли типу ЕФ, ЕН, циклоаліфатичні смоли типу ДДЦПД, смоли на основі цианурової кислоти - ЕЦ, на основі П-амінофенола - смола УП-610.

В якості каталізатору отвердження епоксидних смол застосовують третинні аміни й кислоти Льюіса. Кількість каталізатору, яку вводять в епоксидні зв'язуючі, становить приблизно 2...6 вагових частин на 100 вагових частин смоли (іноді цю кількість збільшують до 10...15 вагових частин).

У якості отверджувачів епоксидних смол найбільшого поширення отримали поліфункціональні аміни й ангідриди кислот. Аліфатичні поліаміни застосовують для отвердження епоксидних смол низької в'язкості, тому що їх важко поєднати з високов'язкою смолою.

Кількість отверджувача, що додається до епоксидної смоли, розраховують по формулі (на 100 вагових частин смоли):

$$X = K\frac{\xi \cdot M}{43П}, \qquad (2.1)$$

де X - кількість отверджувача, вагових частин;

ξ - вміст епоксигруп у смолі, %;

43 - молекулярна маса епоксигрупи;

M - молекулярна маса отверджувача;

$П$ - число реакційноздатних груп у молекулі отверджувача;

K - емпіричний коефіцієнт, K = 0,8...1,4.

Отверджувач змішують із епоксидною смолою. Якщо в'язкість розчину велика або занадто низька, то змішування проводять із використанням інертного розчинника, наприклад, ацетону, який потім ретельно видаляють.

Феноло-формальдегідні смоли отверджуються по поліконденсаційному механізму. Цей тип зв’язуючих матеріалів характеризується підвищеною тепло- і термостійкістю. Яскравими представниками феноло-формальдегідних смол є новолачні й резольні смоли.

Новолачні смоли це складна суміш продуктів поліконденсації фенолу з формальдегідом, які отримано з надлишком фенолу. Це хрупкі смоли з молекулярною масою 400...900, температурою розм'якшення 80...100°С та в'язкістю розплаву - 2...800 сПуаз. Такі смоли розчиняються в спирті й ацетоні.

Резольні смоли це суміш продуктів поліконденсації фенолу з формальдегідом, які отримано з надлишком формальдегіду. Середня молекулярна маса смоли - 300...600, вміст метільних груп - від 0 до 20%. Резольні смоли можуть бути (залежно від співвідношення фенолу й формальдегіду) рідкими, високов'язкими або твердими.

Кремнійорганічні смоли одержують із органохлорсиланів загальної формули R_nSiCl_{4-n} (*R* – метільний, етільний, фенільний або вінільний радикал; *n* = 0, 1,2, 3). При синтезі смол проводять спільний гідроліз сумішей моно-, ді-, три- і тетрахлорсиланів у різних комбінаціях. Інший шлях - гідроліз і метілування тетрахлорсиланів.

Кремнійорганічні смоли представляють собою тверді й хрупкі продукти, що містять 6...9% силанових груп, що не прореагували (≥ SiOH).

У якості олігоциклічних зв'язуючих використовують олігомери з функціональними групами в кінцевих ланках, що забезпечують отвердження зв'язуючого. Синтез олігомерів полягає в одержанні олігоамінокислот з кінцевими реакційноздатними групами й наступною циклізацією олігоамінокислот в олігоаміди.

На заключній стадії олігоаміди в результаті взаємодії кінцевих реакційноздатних груп між собою або з отвержувачем перетворюються в поліциклічні сітчасті полімери.

Композитні пластики на основі циклічних олігомерів виготовляють за наступною схемою: готують зв'язуюче у вигляді розчину олігоамідокислоти, з'єднують зв'язуюче з наповнювачем та послідуючою циклізацією зв'язуючого, формують виріб і його отвержують.

Отверження зв'язуючих починається з моменту його готування й завершується в готовому виробі. Саме на цій стадії фіксується форма виробу й створюється кінцева структура композитного матеріалу.

Утворення сітчастого полімеру відбувається у дві стадії: початкову -до моменту виникнення полімерної сітки (до точки гелеутворення) і кінцеву - формування полімерної сітки після точки гелеоутворення. У момент виникнення полімерної сітки зв'язуюче втрачає здатність переходити у в'язкотекучій стан і розчинятися. Отже, точка гелеутворення характеризує втрату зв'язуючим технологічних властивостей (межа його життєздатності) і є найважливішою характеристикою швидкості його отверження на початковій стадії.

На завершальній стадії глибина й швидкість отверження характеризується конверсією реакційноздатних груп зв’язуючого в процесі отвердження або частотою хімічних вузлів полімерної сітки, що утворюється.

Основними характеристиками процесу отвердження є об'ємна усадка і кількість низькомолекулярних речовин, що виділяються, (летючих). Об'ємну усадку в процесі формування виробу знижують шляхом попереднього отверження зв’язуючого. Об'ємна усадка епоксидного зв’язуючого становить З...6%, зв’язуючого на основі ненасичених ефірів - 5...12%, зв’язуючого поліконденсаційного типу -15...25%.

Летючими продуктами є низькомолекулярні продукти реакцій, залишки розчинника, продукти часткової деструкції компонентів і легко летючі компоненти реактопласту. Об'ємні усадки й летючі речовини спричиняють появу залишкових напруг, зміну розмірів і форми виробів, появу пор і тріщин у матеріалі.

2 Визначення властивостей зв’язуючого

2.1 Розрахунок кількості отвержувача

Перед початком проведення дослідів необхідно розрахувати еквімольну кількість амінних отвержувачів (ПЕПА, Л-20, МФДА) за формулою:

$$X_{Екк} = \frac{C_E \cdot M_0}{n \cdot M_E}, \qquad (2.2)$$

де $X_{Екв}$ - еквімольна кількість амінного отвержувача;

C_e - вміст епоксидних груп у смолі, %, визначають за довідниками;

M_0 - молекулярна маса отвержувача;

n – число активних атомів водню аміногруп у молекулі отвержувача;

M_E - молекулярна маса епоксидної групи (становить 57 для групи CH_2-CH-CH_2).

2.2 Визначення в'язкості зв’язуючих матеріалів

Для визначення в'язкості готують зв’язуюче на основі бакелітового лаку типу ЛБС-4 та етилового спирту в кількості не менше 700 г. Із цією метою в 450 г лаку додають 250 г етилового спирту й безупинно перемішують до одержання однорідної маси.

Готують чотири віскозиметри ВЗ-4, протираючи робочу ємність етиловим спиртом і встановлюючи її горизонтально за рівнем. Заливають у кожен віскозиметр ВЗ-4 по 150 мл підготовленого зв’язуючого й визначають час повного витікання зв’язуючого.

В'язкість визначають за формулою

$$t_B = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} t_i \ , \qquad (2.3)$$

де N – число визначень (N= 4);

t_i – час витікання в i-тому віскозиметрі, с.

Потім у приготовлене зв’язуюче додають 10% етилового спирту, ретельно розмішують і визначають за формулою (2.3) в'язкість розведеного зв’язуючого.

До розведеного зв’язуючого знову додають 10% етилового спирту й визначають в'язкість. Дані дослідів заносять у табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Вміст спирту	%	35	45	55	65	75
	г	350	325	385	455	525
В'язкість	с					

За даними табл. 2.1 будують графік залежності в'язкості від вмісту спирту.

Лабораторна робота № 3

ВИЗНАЧЕННЯ КУТА ЗМОЧУВАННЯ ВОЛОКНИСТИХ МАТЕРІАЛІВ РІДКИМ ЗВ'ЯЗУЮЧИМ

Мета роботи:

- ознайомитися з методами виміру кута змочування;
- навчитися визначати кут змочування на волокнистих матеріалах;
- оцінити вплив природи волокон на кут змочування

1 Теоретична частина

Розглянемо два методи визначення кута змочування поверхні вуглецевих волокон методом «висячої» краплі й за методом Адама - Шютте.

Метод «висячої» краплі заснований на визначенні геометричних параметрів малої краплі, що перебуває на волокні. Крапля вважається малою, якщо вона задовольняє умові:

$$R^2 < 2\gamma/\rho g, \qquad (3.1)$$

де R – радіус краплі;

γ - поверхневий натяг рідини;

ρ - щільність рідини;

g - прискорення сили ваги.

Звичайно радіус краплі повинен лежати в межах $2r_o < R < 3r_o$ (де r_o – радіус волокна). Малі розміри краплі й незначна довжина периметра змочування забезпечують можливість швидкого досягнення рівноваги.

Визначення кута змочування зводиться до фотографування краплі й виміру відстані між крапками меридіальної кривої, у якій радіус краплі становить половину екваторіального радіусу (рис. 3.1).

Метод Адама – Шютте заснований на явищі виродження меніска в плаского або циліндричного зразка, похило зануреного в рідину. Для виміру кутів змочування вуглецевих волокон використовують спеціальний пристрій (рис. 3.2), що дозволяє визначити кут змочування θ безпосереднім відліком у межах 25 – $120^{o.}$ Вимір кута змочування здійснюється при кімнатній

температурі на повітрі. При необхідності виміри можуть проводитись при підвищеній температурі, у середовищі різних газів або пару, а також у вакуумі, для цього передбачено нагрівальний пристрій і можливість герметизації системи.

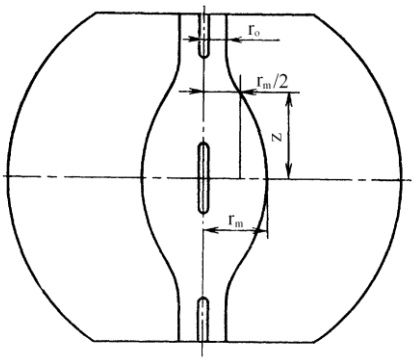
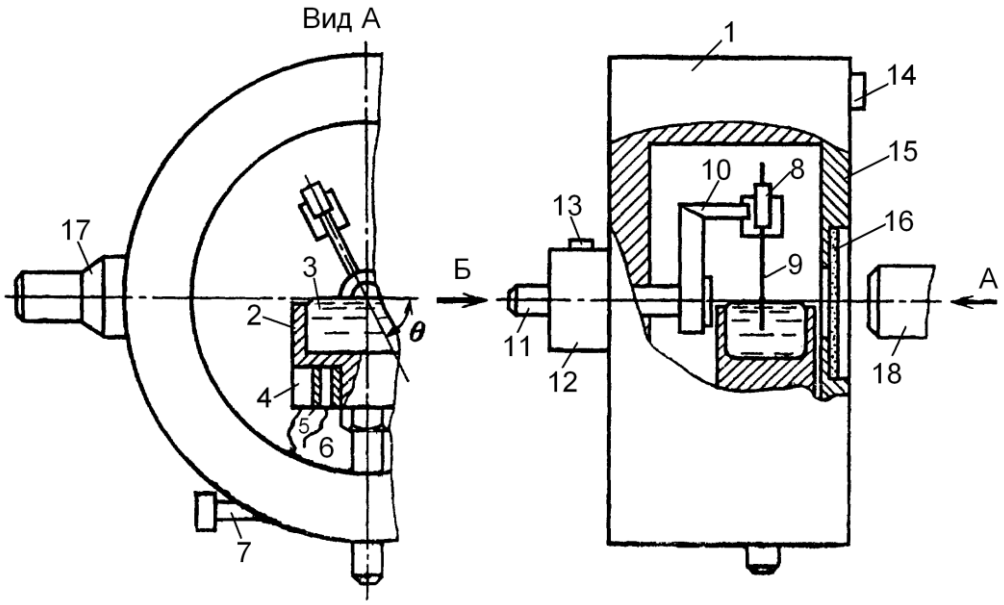


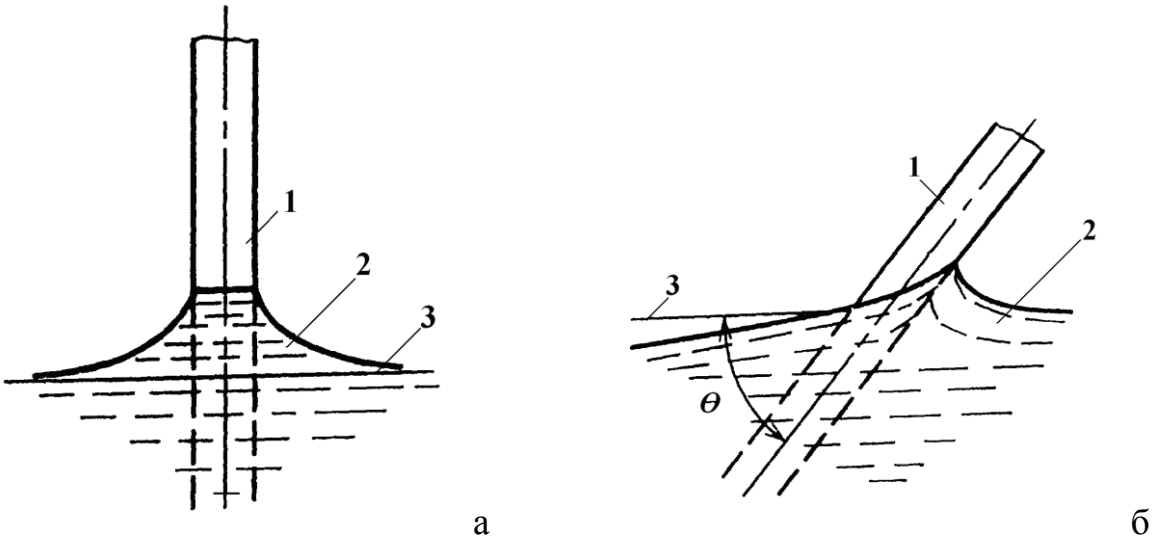
Рисунок 3.1 - Геометричні параметри краплі для визначення кута змочування методом висячої краплі



1 - корпус; 2 - кювети з досліджуваною рідиною; 3 - досліджувана рідина (зв’язуюче); 4 - електронагрівач (ніхромова пластина); 5 - тепловий екран; 6 - електропроводка; 7 - гвинт для фіксування кювети по вертикалі; 8 - затискач; 9 - зразок (вуглецеве волокно); 10 - колінчатий тримач; 11 - валик з оптично прозорого матеріалу (органічне або мінеральне скло); 12 - головка; 13 - стопорний гвинт; 14 - гвинт для кріплення кришки; 15 - кришка; 16 - оглядове вікно; 17 - штанга; 18 - горизонтальний мікроскоп МБІ – 6

Рисунок 3.2 - Пристрій для виміру кута змочування вуглецевих волокон рідинами за методом Адама - Шютте

Обертанням головки 12 досягають положення волокна, при якому відбувається виродження меніску (рис. 3.3). Відлік кута змочування θ проводиться в рідкій фазі від лінії горизонту до осі волокна за показниками шкали гоніометричної насадки мікроскопу. За вимірюваний кут приймається середнє арифметичне значення θ з 10 – 15 вимірів. Відхилення від середніх значень не повинне перевищувати 5^{o}.



а б

а - нормальний меніск; б - «вироджений» меніск;

1 - волокно; 2 - рідина; 3 - лінія горизонту.

Рисунок 3.3 - Схематичне зображення меніска рідини на вуглецевому волокні

2 Експериментальна частина

Устаткування й прилади: смола СФ-010 – 50 мл; спирт етиловий – 80 мл; гексаметилентетрамін – 5 мл; ацетон – 50 мл; серветки х/б – 4 шт; волокно вуглецеве ВМН-4 – 2 м; волокно органічне СВМ – 2 м; рамки вимірювальні – 10 шт; лазня піщана – 1 шт; мікроскоп МБС-9 – 1 шт; вібростирач – 1 шт; прилад для виміру за методом Шютте – 1 шт; склянка – 1 шт; пінцет – 1 шт; стрічка липка, однобічна – 1 шт.

2.1 Готування зв'язуючого

Навіску смоли СФ-010 у кількості 50 ±1 гр здрібнити до порошку із частками менше 0,5 мм. Здрібнювання зробити у вібростирачі. Зважити порошок СФ-010 з точністю до 0,1 гр. У склянку засипати порошок СФ-010 та налити 50 мл етилового спирту, нагріти до температури 55 ±5 °С на піщаній лазні й розчинити СФ-010. Склянку зі зв'язуючим остудити до кімнатної температури.

2.2 Готування зразків

Відібрати від вуглецевих й органічних джгутів моноволокна довжиною 2,5×30 мм у кількості 5 шт. Відрізати заготівки липкої стрічки довжиною 10 мм, шириною 5 мм у кількості 20 шт. Приклеїти моноволокна вуглецеві й органічні на рамки вимірювальні заготівки липкою стрічкою. Моноволокна розташовувати по центру вікна рамки, паралельно ручці-захватові.

2.3 Проведення вимірів

Встановити прилад на предметному столику. На столик покласти склянку із приготовленим зв'язуючим. На поворотному кронштейні закріпити вимірювальні рамки. Волокно повинно бути розташовано вертикально. Підняти предметний столик і настроїти мікроскоп так, щоб було видно місце входження волокна в зв'язуюче. Повертаючи кронштейн із рамкою, домогтися такого повороту, коли відбудеться схлопування поверхні зв'язуючого з поверхнею волокна. Зі зворотної сторони приладу зняти показання кута змочування, що вказується стрілкою. Додати в склянку зі зв'язуючим ще 10 м етилового спирту, ретельно переміщати й повторити наведене вище ще два рази.

2.4 Обробка результатів досліду

Розрахувати концентрацію смоли СФ-010 для трьох різних дослідів. Побудувати графік залежності вимірюваного кута змочування від концентрації смоли СФ-010 для вуглецевих й органічних волокон. Дати аналіз отриманим даним.

Лабораторна робота № 4

ВИВЧЕННЯ МІКРО - І МАКРОСТРУКТУРИ ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИТІВ

Мета роботи:

- отримати практичні навички виготовлення мікрошліфів з вуглецевих композитів;

- вивчити структурний склад вуглецевих композитів за даними мікро- і макроскопічних досліджень.

1 Теоретична частина

При вивченні структури вуглецевих композитів виділяють три рівні масштабу. Перший масштабний рівень поширюється на об'єкти, порівнянні з кристалічними решітками, і називається субмікроскопічним. Цьому рівню відповідає структура вуглецевих волокон, орієнтація й дефекти кристалічних утворень у волокнах і вуглецевій матриці. Для вивчення об'єктів на субмікроскопічному рівні використовують методи електронної мікроскопії. На субмікроскопічному рівні не можуть бути застосовні закони механіки суцільних середовищ.

Другий масштабний рівень поширюється на об'єкти, розміри яких порівнянні з характерним розміром армуючих волокон - діаметром одиничних волокон. Цей масштабний рівень називається мікроскопічним. Вивченням взаємодії мікроскопічних елементів, їх деформуванням і руйнуванням займається порівняно ще недавно сформований напрямок механіки суцільних середовищ - мікромеханіка композитів. На мікроскопічному рівні досліджують взаємодію армуючих волокон з матеріалом матриці. При цьому встановлюють умови змочування рідкою матрицею армуючих елементів, досліджують адгезійну міцність зв'язку «волокно-матриця», вивчають вплив волокон на властивості матриці й вплив матриці на властивості волокон. Перераховані ефекти впливають на макроскопічні властивості композитів і їх необхідно враховувати при розрахунку властивостей композитів.

Сучасні методи розрахунку властивостей композитів, що базуються на основних положеннях мікромеханіки композитів, діляться на два основних класи - статистичні й детерміновані.

Статистичні методи засновані на теорії випадкових функцій і враховують статистичні властивості армуючих волокон і матриці, ближній і подальший порядок взаємодії армуючих елементів, їхній випадковий розподіл в обсязі композитного матеріалу, статистичні параметри розподілу мікропористості й ряд інших характеристик. Використання статистичного підходу дозволяє побудувати найбільш точні, фізично адекватні моделі композитних матеріалів.

Детерміновані методи макромеханіки композитів дозволяють вивчати властивості композитних матеріалів з урахуванням геометричної форми структурних елементів й їхнього розташування, умов взаємодії армуючих волокон і матриці, пружність і пластичність композита.

Третій масштабний рівень - макроскопічний, об'єкт дослідження якого - композитний матеріал і його властивості, однорідність, ізотропність, дефектність у вигляді пор і макротріщин, що мають розміри, значно перевищуючі розміри армуючих елементів. На макроскопічному рівні визначають середнє значення вмісту армуючих елементів у композиті,

оцінюють схеми розташування армуючих компонентів, загальна кількість, розміри й місце розташування дефектів. Макроскопічні властивості композитів формуються на мікроскопічному рівні й однозначно визначаються властивостями мікроструктурних елементів. Макроскопічні властивості визначають на зразках, виготовлених з композитних матеріалів і які мають розміри робочої частини, що істотно перевищуючі розміри армуючих матеріалів, наприклад, товщину армуючої тканини, діаметр армуючих джгутів. Для дослідження структури композитів на мікро- і макроскопічному рівні використовують методи оптичної мікроскопії. При цьому визначають об'ємне армування композитів, загальну кількість і розміри мікро- і макроскопічних дефектів (пор, тріщин, непроклеїв і т.п.).

Поєднання методів математичної статистики й оптичної мікроскопії дозволяє одержати розрахунково-експериментальним шляхом статистичні характеристики армування композитів.

2 Експериментальна частина

2.1 Виготовлення мікрошліфів

Для виготовлення мікрошліфів використовують зразки з вуглецевих композитів, які виконані у вигляді паралелепіпедів і мають грані, розташовані, у площинах, паралельних і перпендикулярних армуючим волокнам (рис. 4.1). З метою фіксації площин зразки з вуглецевих композитів у спеціальних формах заливають речовинами що полімерізуються, такими як епоксидні смоли, поліетілентерефталат, протакріл і т.д.

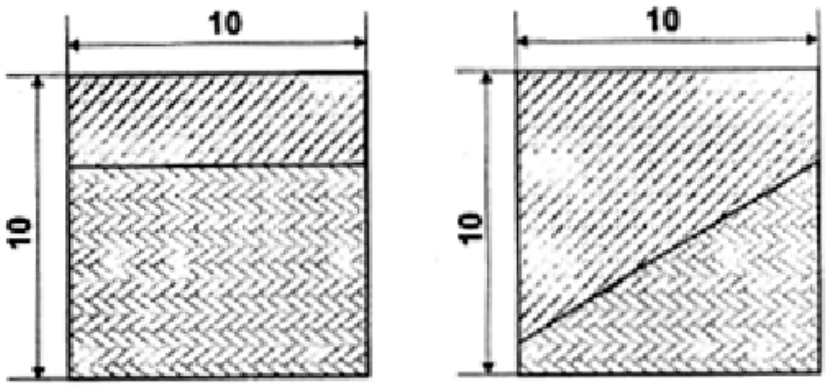


Рисунок 4.1 - Зразки для виготовлення шліфів з вуглецевих композитів

Шліф виготовляють у такий спосіб:

- у підготовлену форму, попередньо покриту ізоляційним лаком «Ізокол-69», укладають два зразки: один зразок розташовують на грані, паралельній армуючим волокнам, а інший зразок - на грані, перпендикулярній до даних волокон; - готують заливальну масу, що одержують перемішуванням у скляній посудині порошку і рідини протакрілу у співвідношенні 2:1, при цьому порошок повинен повністю просочитися рідиною, а поверхня маси має бути однорідною й блискучою;

- приготовлену масу заливають у форму зі зразками й витримують до її повного отвердження протягом 10...15 хв.;

- після отвердження залиті зразки витягають із форми й піддають поверхневій механічній обробці, що роблять вручну зворотно-поступальними рухами по наждаковому паперу з усе більш зменшуваним зерном від N 320 до N 1200;

- полірувальний папір виготовляють нанесенням на аркуш ватману тампоном з вати полірувального складу - оксиду хрому або карбіду бора із крупністю зерна 10мкм;

- полірування зразків здійснюють вручну протягом 15...20 хв., приготовлені шліфи піддають травленню протягом 2 хв. нанесенням ватним тампоном розчину, що складається з 75 вагових частин азотної кислоти й 25 вагових частин етилового спирту.

2.2 Вивчення мікроструктури вуглецевих композитів

Мікроструктуру вуглецевих композитів вивчають методом оптичної мікроскопії на шліфах, одержання яких розглянуто в п.2.1.

Для дослідження мікроструктури використовують оптичний мікроскоп.

Дослідження проводять у такий спосіб. На предметний столик мікроскопа встановлюють виготовлений шліф зразка композитного матеріалу. На мікроскопі встановлюють об'єктив з мінімальним ступенем збільшення х27. Встановлюють різкість зображення й вивчають структуру вуглецевого композиційного матеріалу на зрізі, перпендикулярному армуючим волокнам. Після цього на мікроскопі встановлюють об'єктив з більшим ступенем збільшення, при забезпеченні нерухомості шліфа на предметному столику мікроскопа. Потім знову роблять установку на мікроскопі об'єктива із ще більшим ступенем збільшення. При кожному збільшенні виконують замальовку структури композита й за отриманими малюнками розраховують об'ємне армування композита шляхом визначення площини, що зайнята армуючими волокнами й матрицею на довільно обраній ділянці, що містить не менше 7...10 волокон.

Далі структуру вуглецевого композиційного матеріалу вивчають на шліфі зі зрізом, паралельним армуючим волокнам.

2.3 Вивчення макроструктури вуглецевих композитів

На макроскопічному рівні встановлюють кількість шарів, що становлять товщину досліджуваних зразків, а також визначають кути укладання цих шарів.

Для визначення кількості таких шарів використовують метод прямого рахунку. Кути армування визначають у такий спосіб. На бічну поверхню зразка, на якій видні напрямки армування шарів, накладають білий папір і проводять на ній лінії, паралельні армуючим волокнам. Після цього лінії продовжують по лінійці до необхідної довжини й за допомогою транспортира або кутоміра

заміряють подвійний кут армування 2α. Кут укладання шарів визначають як половину заміряної величини.

Надати висновок з описанням макроструктури зразків.

Лабораторна робота № 5

ВИЗНАЧЕННЯ ЩІЛЬНОСТІ Й ПОРИСТОСТІ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

Мета роботи:

- отримати практичні навички визначення щільності вуглецевих матеріалів;

- отримати практичні навички визначення пористості вуглецевих матеріалів.

1 Теоретична частина

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-незвязаних 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

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

де $\mu_{кр}$ - 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 $м^3/м^3$ або $м^3/кг$

Розподіл пор по розмірах задається інтегральній або диференціальній функціями розподілу. Інтегральна функція дає відносну долю пор, що мають радіус менше або рівний поточному значенню *r*:

$$\varepsilon_r = F(r), \qquad (5.1)$$

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:

$$f(r) = \frac{dF(r)}{dr}. \qquad (5.2)$$

Враховуючи вирази (5.1) і (5.2), загальна пористість визначається наступним інтегралом

$$\varepsilon = \int_{r_{min}}^{r_{max}} \frac{dF(r)}{dr} dr. \qquad (5.3)$$

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 $м^2/м^3$ або $м^2/кг$. Питома поверхня залежить від пористості ε, розміру пор і форми елементів скелета тіла. Визначення питомої поверхні грунтується, 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

$$S_{уд} = \frac{C_м}{M} \cdot N_A \cdot A_M \ 10^3, \qquad (5.4)$$

де $C_м$ - 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

$$\chi = \frac{d\ell}{dx}, \qquad (5.5)$$

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 напрямах, і анізотропні, такі, що мають різні коефіцієнти массопровідності по окремих напрямах.

Ізотропною массопровідністю володіють структури з неврегульованим розташуванням елементів скелета тіла, анізотропною - впорядковані структури, що мають регулярно укладені елементи, сумірні з розмірами тіла.

Для визначення щільності й пористості вуглецевих матеріалів застосовують розрахунковий і гідростатичний методи. Сутність розрахункового методу полягає у вимірі їхнього обсягу й маси, сутність гідростатичного методу - у вимірі їхньої маси на повітрі й у воді. Гідростатичний метод застосовують у випадку, коли зразок, що піддають випробуванню, має складну, неправильну, геометричну форму або його об’єм не можна точно виміряти.

Останнім часом для визначення пористої структури матеріалу широкого поширення набув метод ртутної порометрії.

Щільність і пористість вуглецевих матеріалів визначають за кімнатної температури, якщо це не оговорено інші умови. Масу зразків визначають із точністю до ±0,01 г, для зразків з масою менше 10 г - з точністю до ±0,005 г. Лінійні розміри, по яких розраховують обсяг зразків, визначають із точністю до ±0,001 мм.

Для визначення значень щільності або пористості необхідно випробувати не менше трьох зразків. Як остаточний результат приймають середнє арифметичне значення параметрів для паралельних визначень.

2 Експериментальна частина

2.1 Розрахунковий метод визначення щільності

Зразок зважують на повітрі з точністю до 0,005 г і вимірюють його основні розміри, по яких розраховують обсяг. Визначають щільність зразка:

$$d = \frac{m}{V}; \qquad (5.6)$$

де m - маса зразка, г;

V – обсяг зразка, см^3.

Визначають відносну щільність зразка (в %):

$$Q = \frac{d}{d_k} \cdot 100 \ ; \qquad (5.7)$$

де d – щільність зразка, визначена експериментально, г/см^3;

d_k – теоретична щільність компактного матеріалу заданого складу, кг/м^3.

Дозволена розбіжність результатів експерименту не повинна перевищувати 5%.

2.2 Гідростатичний метод визначення щільності

Зважують зразок на повітрі з точністю до 0,0005 г.

Поверхневі пори зразка закривають шляхом просочення його в розплавленому парафіні або покриття поверхні тонким шаром вазеліну або лаку.

Зразок просочують парафіном шляхом повного занурення його в розплавлений парафін і витримки в ньому до припинення виділення пухирців повітря. Зразок витягають із розплавленого парафіну на фільтрувальний папір і охолоджують. Зразок покривають лаком (занурюють його в лак). Потім виймають із лаку, надлишки якого повинні стекти. Після чого зразок поміщають у сушильну шафу й піддають витримці при температурі 50...60°С протягом 10...15 хв. Вазелін наносять на поверхню зразка тонким шаром з наступним утиранням.

Після обробки зразок зважують на повітрі й у воді. При зважуванні зразка у воді не допускається утворення пухирців повітря на його поверхні.

При цьому обсяг зразка V, зануреного у воду, дорівнює масі витиснутого обсягу води, обчислюють по формулі:

$$V = \frac{m_1 - m_2}{d_{H_2O}}; \qquad (5.8)$$

де m_1 – маса просоченого зразка, зваженого на повітрі, г;

m_2 – маса просоченого зразка, зваженого у воді, г;

d_{H_2O} - щільність води, г/см^3.

Дозволена розбіжність результатів експерименту не повинна перевищувати 5%.

2.3 Розрахунковий метод визначення пористості

Обчислюють загальну пористість, %:

$$П_1 = \left(1 - \frac{d}{d_k}\right) \cdot 100; \qquad (5.9)$$

де d - щільність зразка, визначена експериментальним шляхом, г/см^3;

d_k - теоретична щільність компактного матеріалу заданого складу, г/см^3.

2.4 Гідростатичний метод визначення відкритої пористості

Зважують зразок на повітрі з точністю до 0,0005 г. Просочують зразок у дистильованій воді, що має малу пружність пари і стабільну щільність, а потім зважують на повітрі й у воді.

Визначають відкриту пористість $П_2$, %:

$$П_2 = \frac{(m_1 - m)}{(m_1 - m_2) \cdot d_{ж}}; \qquad (5.10)$$

де m – маса зразка, зваженого на повітрі, г;

m_1 – маса просоченого зразка, зваженого на повітрі, г;

m_2 – маса просоченого зразка, зваженого у воді, г;

$d_{ж}$ - щільність рідини, що просочує, г/см^3.

Закриту пористість $П_3$, % визначають як різницю між загальною й відкритою пористістю:

$$П_3 = П_1 - П_2; \qquad (5.11)$$

де $П_1$ – загальна пористість, %;

$П_2$ – відкрита пористість, %.

Дозволена розбіжність результатів експерименту не повинна перевищувати 5%.

Лабораторна робота № 6

ВИЗНАЧЕННЯ ГАЗОПРОНИКНОСТІ СИПУЧОЇ ШИХТИ

Мета роботи:

- ознайомитися з методами визначення газопроникності;
- одержати навички визначення коефіцієнтів газопроникності;
- отримати навички статистичної обробки результатів експерименту

1 Теоретична частина

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.

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 розставляння 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. 6.1).

Таблица 6.1 – 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 піролизуются, і піролитичний 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.

Коефіцієнт газової проникності є одним з найважливіших показників, що характеризують сипучі матеріали, у т.ч. шихту. Газова проникність дає уявлення про структуру пористого матеріалу і є динамічною характеристикою шихти. Проникність визначається шляхом створення в зразку одномірного потоку й обробки результатів вимірювань за допомогою формули закону Дарсі.

При фільтрації газу через зразок висотою h і площею поперечного перерізу S його витрата складає Q, то фактична лінійна швидкість проходження газу дорівнює:

$$V = Q/S. \quad (6.1)$$

Втрата тиску на зразку визначається градієнтом тиску, рівним:

$$J = (P_n - P_c)/h, \quad (6.2)$$

де P_n –тиск, що подається;

P_c – тиск, що знімається.

Закон фільтрації газу встановлює залежність швидкості від градієнта тиску у вигляді:

$$V = K_i \cdot J^n, \quad (6.3)$$

де K_i – коефіцієнт фільтрації;

n – показник ступеня.

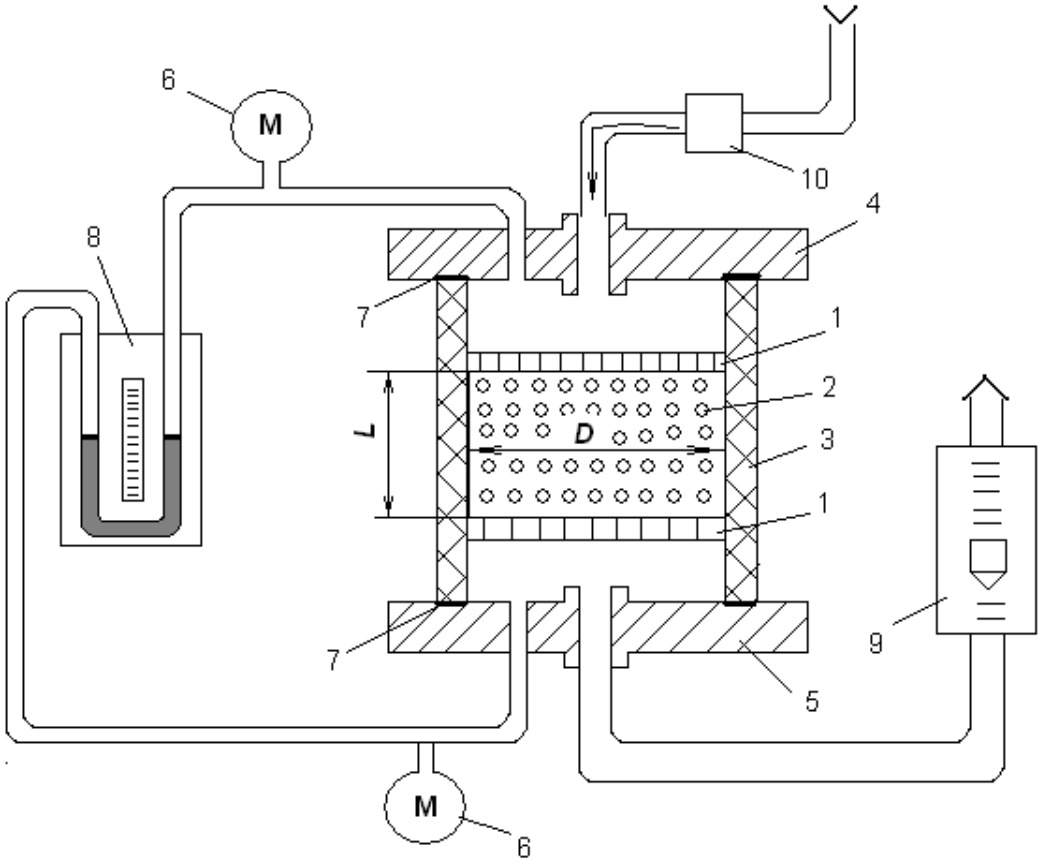
Зв'язок між коефіцієнтом фільтрації й коефіцієнтом проникності виражається формулою:

$$K = (K_i \cdot d)/g, \quad (6.4)$$

де d - щільність газу;

g - в'язкість газу.

Для визначення газопроникності сипучої шихти за кімнатної температури використовується установка, представлена на рис. 6.1.



1 - фільтр; 2 - шихта; 3 - корпус; 4 - кришка; 5 - дно; 6 - манометр; 7 - гумовий ущільнювач; 8 - водний дифманометр; 9 - ротаметр; 10 – компресор

Рисунок 6.1 - Схема установки для визначення газопроникності сипучої шихти

Для представленої установки розрахункова формула має вигляд:

$$K = (Q \cdot h \cdot d)/(S \cdot g \cdot D), \qquad (6.5)$$

де Q - витрата газу, м^3/с;

h - висота шихти у вимірювальній камері, см;

S - площа поперечного перерізу вимірювальної камери, см^2;

D - різниця тисків газу на вході й на виході вимірювальної камери, мм. вод. ст.

У випадку використання повітря як робочого газу й площі поперечного перерізу вимірювальної камери 13000 мм^2 формула (6.5) для розрахунку коефіцієнта газопроникності (см^2) прийме вид:

$$K = [Q \cdot h \cdot (1{,}29 + 0{,}0036 \cdot t)] / (1000 \cdot D_h), \qquad (6.6)$$

де t – температура навколишнього середовища, ^{o}C;

D_h – різниця тисків повітря у вимірювальній камері, мм. вод. ст.

2 Визначення газопроникності шихти

2.1 Підготовка шихти

З використанням набору сит шихту розсіяти на фракції за розміром часток <10 мм, <5 мм, <2 мм, <1 мм, <0,5 мм, <0,1 мм, <0,063 мм.

Із зазначених фракцій складається шихта обсягом 3 літри із вмістом кожної фракції від 5 до 25%. З використанням змішувача зробити усереднення шихти.

2.2 Підготовка установки

Засипати підготовлену шихту у вимірювальну камеру і зібрати її відповідно до рис. 6.1. Підключити вимірювальну камеру у структуру установки. Підключити через ротаметр до вимірювальної камери компресор. Настроїти на вимір водний манометр.

2.3 Проведення вимірів

Включити компресор і по ротаметру настроїти витрату повітря в межах 10 ділень. Витримати 2-3 хв. до встановлення стаціонарної течії повітря через вимірювальний осередок. За водним манометром визначити різницю тисків у вимірювальній камері. Підняти по ротаметру витрату повітря до 20 ділень і знову визначити різницю тисків.

За термометром визначити температуру навколишнього середовища.

2.4 Проведення обробки результатів вимірів

Визначити витрату повітря ($см^3/с$) по формулі:

$$Q = Q_i + G_i \cdot Z_i, \qquad (6.7)$$

де $Q_i = 56{,}0$;

$G_i = 1{,}4$;

Z_i – показання ротаметру, ділень.

За формулою (6.6) розрахувати коефіцієнти газопроникності за кожним виміром.

Лабораторна робота № 7

ВИЗНАЧЕННЯ ЕКЛЕКТРООПОРУ СУХОЇ ГРАФІТОВАНОЇ ШИХТИ

Мета роботи:

- визначити усадку та величину струму у вимірювальному циліндрі для різного рівня зусилля тиску;
- обчислити електроопір й побудувати графік залежності опору від рівня зусилля тиску;
- побудувати графік залежності висоти шихти від рівня зусилля тиску.

1 Теоретична частина

Графітацією називають технологічну операцію дії високих температур (2500 - 3000°С) 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).

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 0,15кал/см^2 і близька до теплопровідності азбесту. Насипна вага шихти 800-900кг/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:

$SiO_2 + 3C \rightarrow SiC + +2CO.$

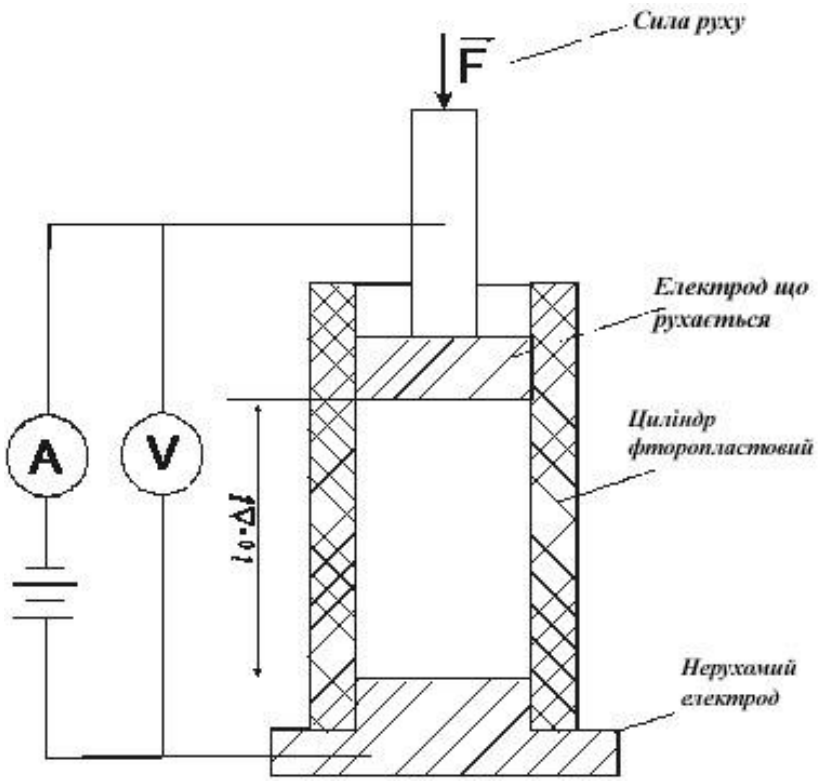
Гранична температура, при якій повинен закінчуватися процес графітації, практично коливається в межах 2300-3000°С. Менш ясна проблема швидкості підйому температури. Швидкість нагрівання обмежується, з одного боку, прагненням отримати щільніші вироби, а з іншої - не допустити утворення тріщин. Ці вимоги 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.

Критичний інтервал температур, в якому протікають найбільш важливі процеси, що супроводжуються усадкою, 1300-2100°С. Деякі фахівці рекомендують цей інтервал проходити повільно, з швидкістю близько 30°/години. Якщо цей інтервал температур пройдений з більшою швидкістю, то усадка у виробах 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.

Електричний опір сухої графітованої шихти визначається кількістю контактів між окремими частками шихти. Кількість контактів напряму залежать від тиску, прикладеного до поверхні шихти.

Схема для випробувань представлена на рис. 7.1



A, V – амперметр та вольтметр

Рисунок 7.1 - Вимірювальний циліндр.

У вимірювальному циліндрі реалізується постійна електрична напруга U та протікає струм $I_{вим}$. У цьому випадку електричний опір визначиться:

$$R = U/I_{вим}. \quad (7.1)$$

Питомий електроопір шихти визначиться за формулою:

$$\rho = R \cdot S / \ell, \quad (7.2)$$

де S – площа вимірювального циліндру;

ℓ – висота шихти.

Під дією прикладеного тиску відбувається усадка сухої шихти на величину $\Delta\ell_{вим}$. Тоді реальна висота сухої шихти визначиться:

$$\ell = \ell_0 - \Delta\ell_{вим}. \quad (7.3)$$

2 Експериментальна частина

Складаємо шихту з заданим фракційним складом:

- 2 + 1 →10%;
-1 + 0,63 →40%;
-0,63 + 0,315 →50%;

Підготовлену шихту засипаємо в вимірювальний циліндр та прикладаємо зусилля тиску *F*. Значення зусилля змінюється у межах від 10Н до 100Н.

Для кожного значення *F* визначається значення вимірюваного струму $I_{вим}$ і величину напруги *U*.

За формулою (7.1) визначаємо електричний опір, а за формулою (7.2) - питомий електроопір.

Для кожного значення зусилля *F* визначається усадка шихти $\Delta\ell$.

По формулі (7.3) визначаємо вимірювану висоту сухої шихти.

Результати вимірювань занести до таблиці 7.1.

Таблиця 7.1 – Результати випробувань

№ досліду	F, Н	*U*, В	I, А	$\Delta\ell$, мм

Побудувати графік залежності питомого електроопору ρ від величини *F* та графік залежності обмірюваної висоти сухої шихти $\Delta\ell$ від величини *F*.

ЛІТЕРАТУРА

1. Юркевич Е.И. Углехимия.-М.: Металлургия, 1978.-225с.
2. Чалых Е.Ф. Технология и оборудование электродных и электроугольных предприятий.-М.:Металлургия, 1972.-212с.
3. Фиалков А.С. Углеграфитовые материалы.-М.: Металлургия,1979.-312с.
4. Шашков Н.Н. Рекристаллизованный графит.-М.: Металлургия, 1978.-180с.
5. Тарабанов А.С. Костиков В.И. Силицированный графит.-М.:Металлургия,1978.- 220с.
6. Соседов В.П., Чалых Е.Ф. Графитация углеродистых материалов.-М.:Металлургия, 1987.-216с.
7. Конкин А.А. Углеродныне и другие жаростойкие волокнистые материалы.-М.:Химия,1974.-374с.
8. Структура и свойства композиционных материалов. -М.:Машиностроение,1979.-253с.
9. Кноб А., Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе.-М.:Химия,1983.-278с.
10. Пластики конструкционного назначения.- М.: Химия,1983.-378с.