Лекція 1 Високотемпературні композиційні матеріали та їх застосування в кольоровій металургії

1 технологія вуглецевих композиційних матеріалів. Структура технології виробів з ВКМ

Виробництво виробів з волокнистих композиційних матеріалів складається з ряду специфічних різнохарактерних процесів. Ці процеси проектуються під конкретне устаткування і здійснюється в конкретних виробничих умовах.

Структура технологічного процесу отримання вуглецевих композиційних матеріалів складається з наступних операцій:

- контрольна;
- аппретно-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.

Звязуючі 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 заготівлі 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 заготівлі композит - конструкції. Формування може бути реалізоване наступними методами:

- ручне викладення;
- пресування пряме або литне;
- намотування.

Сформованна заготівля піддається затвердінню - процесу перетворення за рахунок термохімічних реакцій рідкого звязуючого в тверду полімерну матрицю.

Затвердіння реалізується в інтервалі температур 110-200^{o}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 натяжіння 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^{o}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 Звязуючі матеріали

5.2.1 Склад звязуючих

Полімерна матриця, утворена затверджувальними звязуючими, є найважливішим компонентом композиційних матеріалів. Процеси отримання композиційних матеріалів зазвичай складаються з чотирьох основних технологічних стадій:

- отримання звязуючого;
- 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 фомованням 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.

Звязуючі 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 поліналінаты, 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 резолу 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 звязуючихих.

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	Полімалеінатні	Епоксидні	Фенолоформальдегідні
Модуль пружності, ГПа	2,2-3,5	2,5-3,0	1,4-5,0
Межа міцності, МПа - розтягування - стискування - вигин	 0,25-0,45 0,30-1,50 0,24-1,05	 - 1,3-1,8 0,6-1,3	 0,4-0,9 0,6-2,8 0,5-1,1
Ударна в'язкість, МПа·м	400-800	1100-1800	250-600
Теплостійкість по Мартенсу, ^{o}C	45-70	85-150	140-250

Таблиця 5.2 – Фізичні властивості звязуючих

Показники	Полімалеінатні	Епоксидні	Фенолоформаль

			дегідні
Щільність, г/см^3	1,41-1,43	1,20-1,30	1,23-1,32
Питома теплоємність, ккал/кг·^{o}С	0,3-0,5	0,3-0,5	-
Коефіцієнт лінійного термічного розширення, ·10^5 1/^{o}С	5,0-5,8	4,8-8,0	6,0-8,0
Питомий електричний опір, Ом·см	$1\cdot10^{14}$-$6\cdot10^5$	$1\cdot10^5$-$8\cdot10^{16}$	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 :формальдегид = 1:0, 78 - 0,86 у присутності кислотних каталізаторів. Новолачні феноло – формальдегідні смоли мають щільність 1200-1300кг/м^3, температуру каплепадіння 70-100^{o}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^{o}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^{o}С.

Термостабілізація проби звязуючого при 20^{o}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°С.

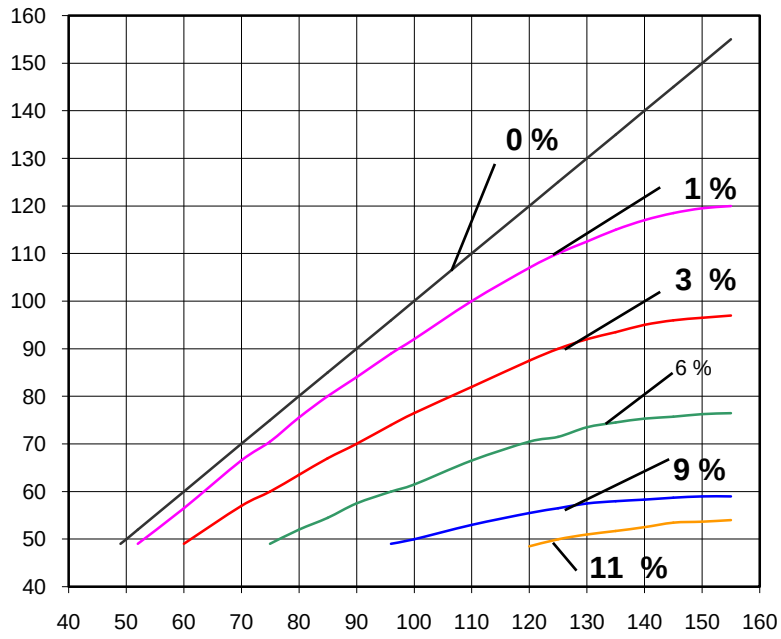


Рисунок 5.1 - Залежність в'язкості звязуючого від вмісту в нім спирту при температурі 15°С

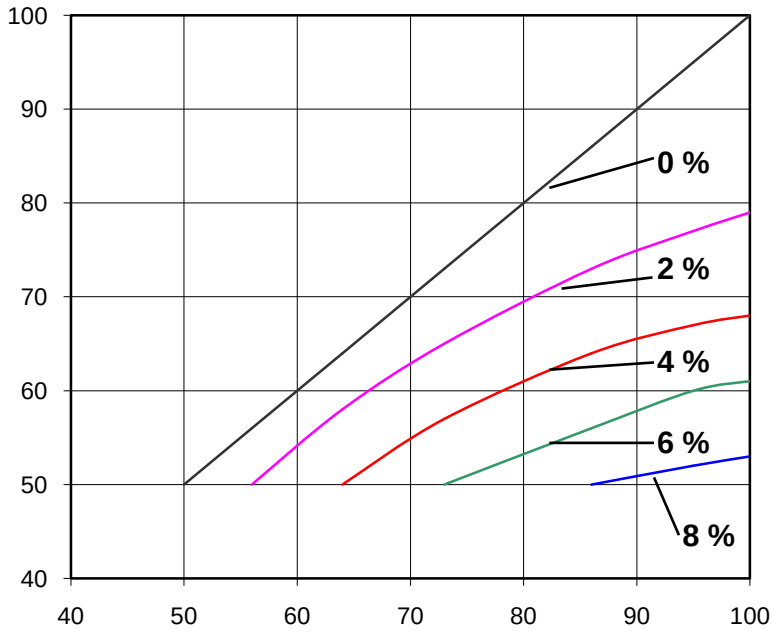


Рисунок 5.2 - Залежність в'язкості звязуючого від вмісту в нім спирту при температурі 22^{o}C

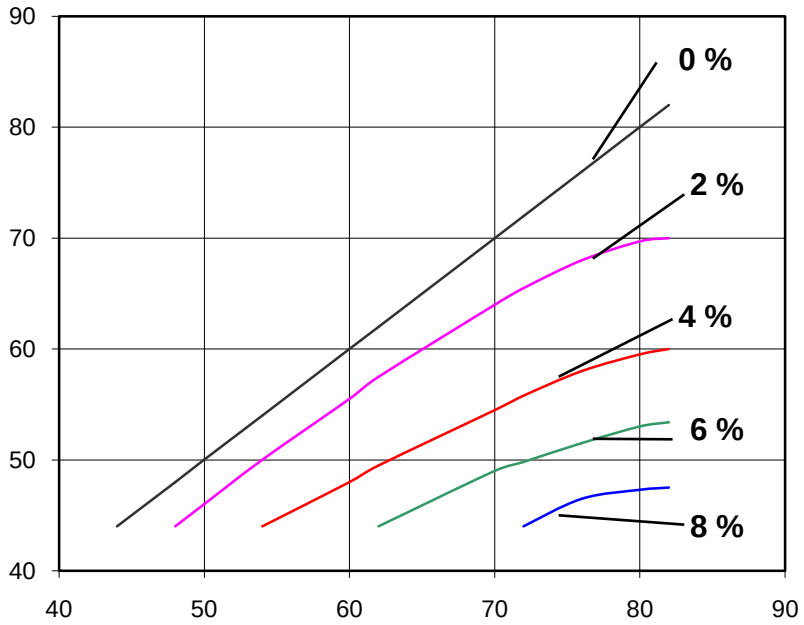


Рисунок 5.3 - Залежність в'язкості звязуючого від вмісту в нім спирту при температурі 23 – 24^{o}C

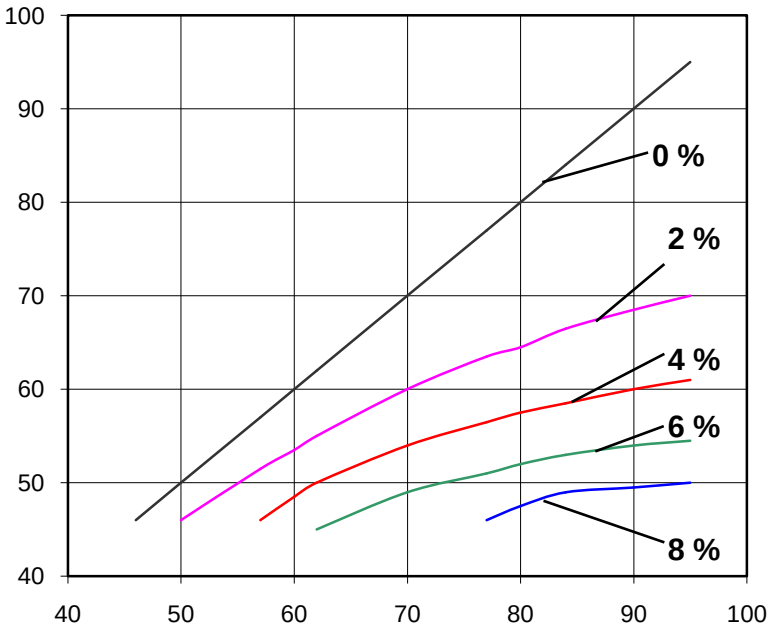


Рисунок 5.4 - Залежність в'язкості звязуючого від вмісту в нім спирту при температурі 25°С

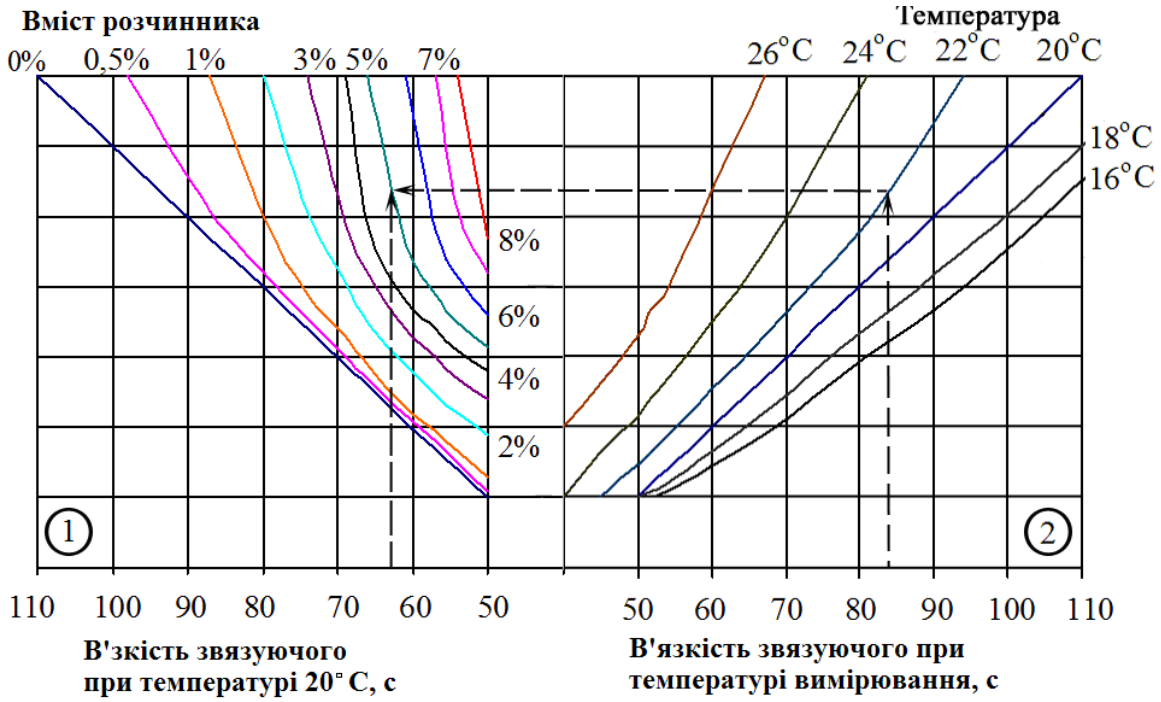


Рисунок 5.5 - Номограма для визначення необхідної в'язкості в нормальних умовах

При визначенні кількості розчинника (спирту) по номограмі на осі абсцис в області 2 знаходять точку, відповідну в'язкості звязуючого 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 звязуючого, 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 звязуючого на основі СФ - 010 і ГМТА значно скорочувати час підготовки звязуючого і економити електроенергію необхідну для підтримки температури звязуючого 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 контактного ролика 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.

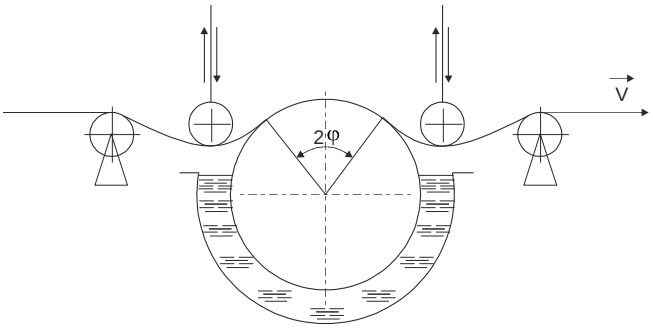


Рисунок 5.6 – Просочення контактним роликом

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 напряму 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).

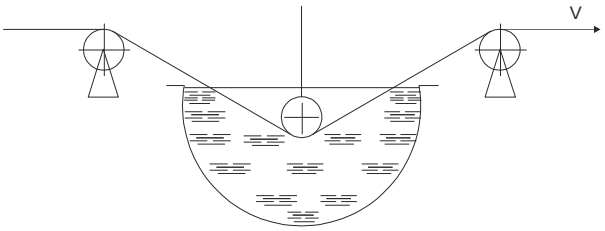


Рисунок 5.7 – Просочення протягуванням через рідку ванну

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 напряму руху армуючої стрічки. Радіальний потік звязуючого видавлює захоплювані бульбашки з міжволоконного простору.

При відцентровому способі просочення армуючий наповнювач намотується на оправляння і після цього поміщається у відцентрову камеру. Намотаний наповнювач прикріпляється 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 отримуваного 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.

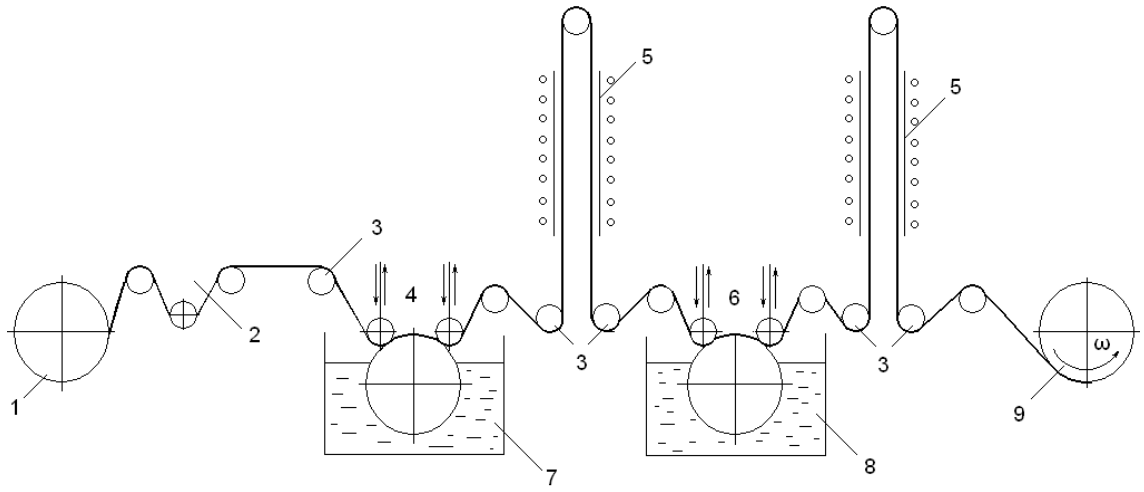
Якісними показниками препрега на основі вуглецевої стрічки для отримання вуглепластика були прийняті:

- 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 α = 5-8%.

При дослідженні процесів просочення наповнювача на основі вуглецевої стрічки контактними роликами встановлено, що механізм капілярного змочування в змозі забезпечити якість просочення.

Термін зберігання препрега на основі вуглецевої стрічки не більше 14 діб при 295К 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 заготівка 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 фільєру 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 намотуванного 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 сформованной заготівлі.

Оправки, що розчиняються, виготовляються з наступних матеріалів:

- евтектичні солі, які методом лиття в оболонкові форми утворюють заготівлі оправок, а для витягання з сформованной 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, парафино-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 слабоконічних заготівель виробів (див. рис. 5.9). Реалізується намотування шляхом обертання оправки, на яке з бобіни сходить армуюча стрічка. Бобіна зрушується уздовж осі оправляння з величиною подачі S.

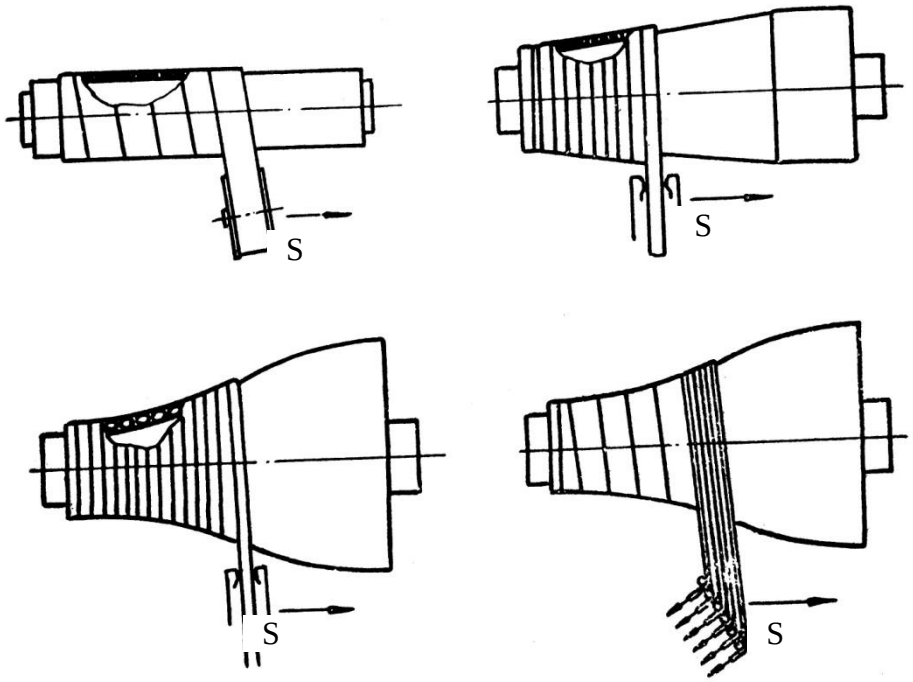
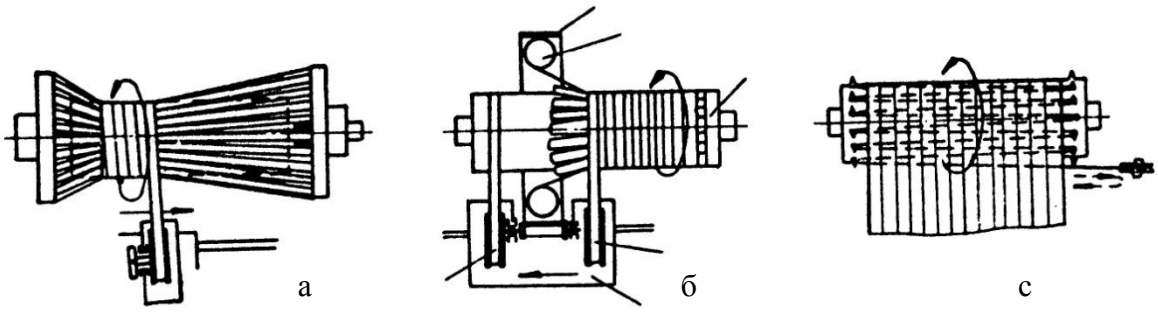


Рисунок 5.9 – Схеми рядового кільцевого намотування

2. Пряме кільцеве намотування. Це намотування відповідає рядовому кільцевому намотуванню, у якого величина подачі S=0.

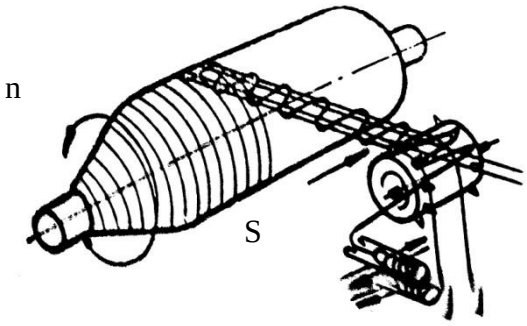
3. Подовжньо-поперечне намотування. Подовжньо-поперечне намотування (ППН) представляє комбінований метод одночасного укладання коаксіальних (уздовж осі оправки) і кільцевих (перпендикулярно осі оправки) шарів (див. рис. 5.10).



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. Спіральне намотування. Спіральне 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.

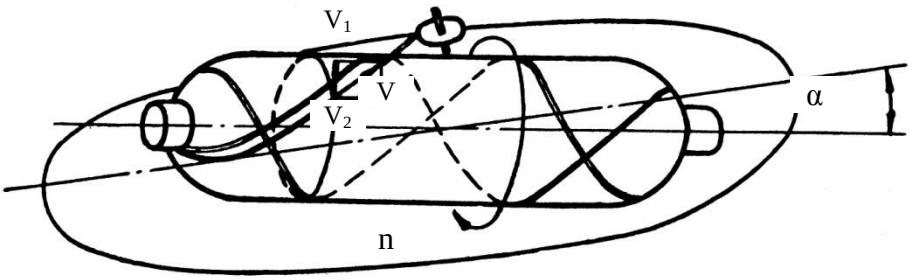
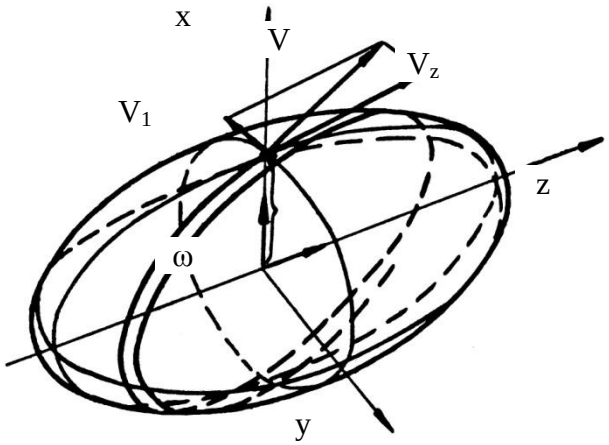


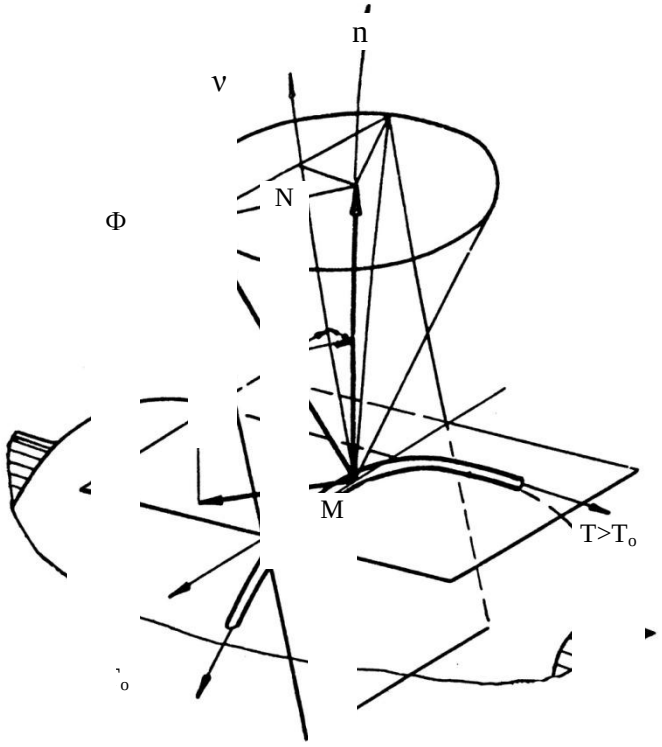
Рисунок 5.12 - Схема спірального намотування виробу типу довгого "кокона"



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_o - зусилля натягне волокна; F ила тертя; n - маль до поверхні; Ф - результуюча сила реа поверхні

Рисунок 5. 14 - ма сил в умовах рівноваги луючих волокон на шорсткій технологічніи верхні

Особливий інтер 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.

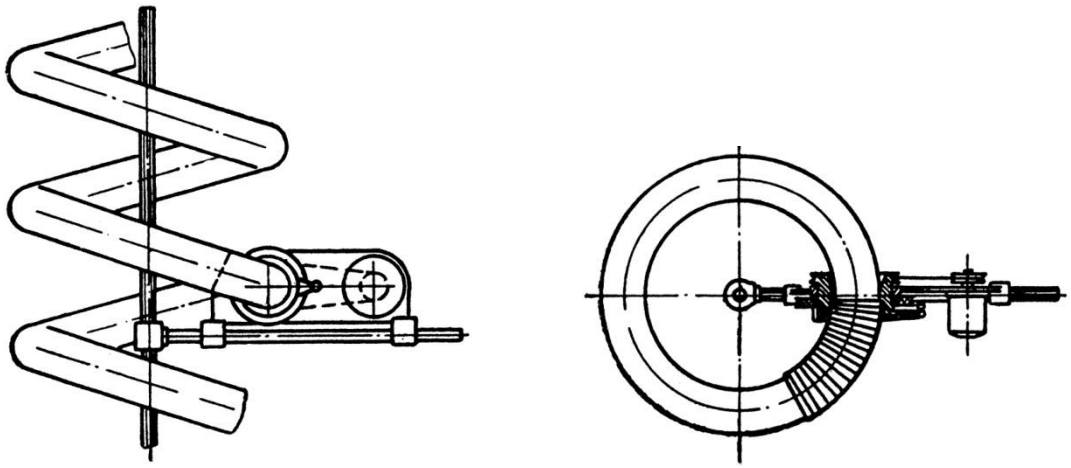
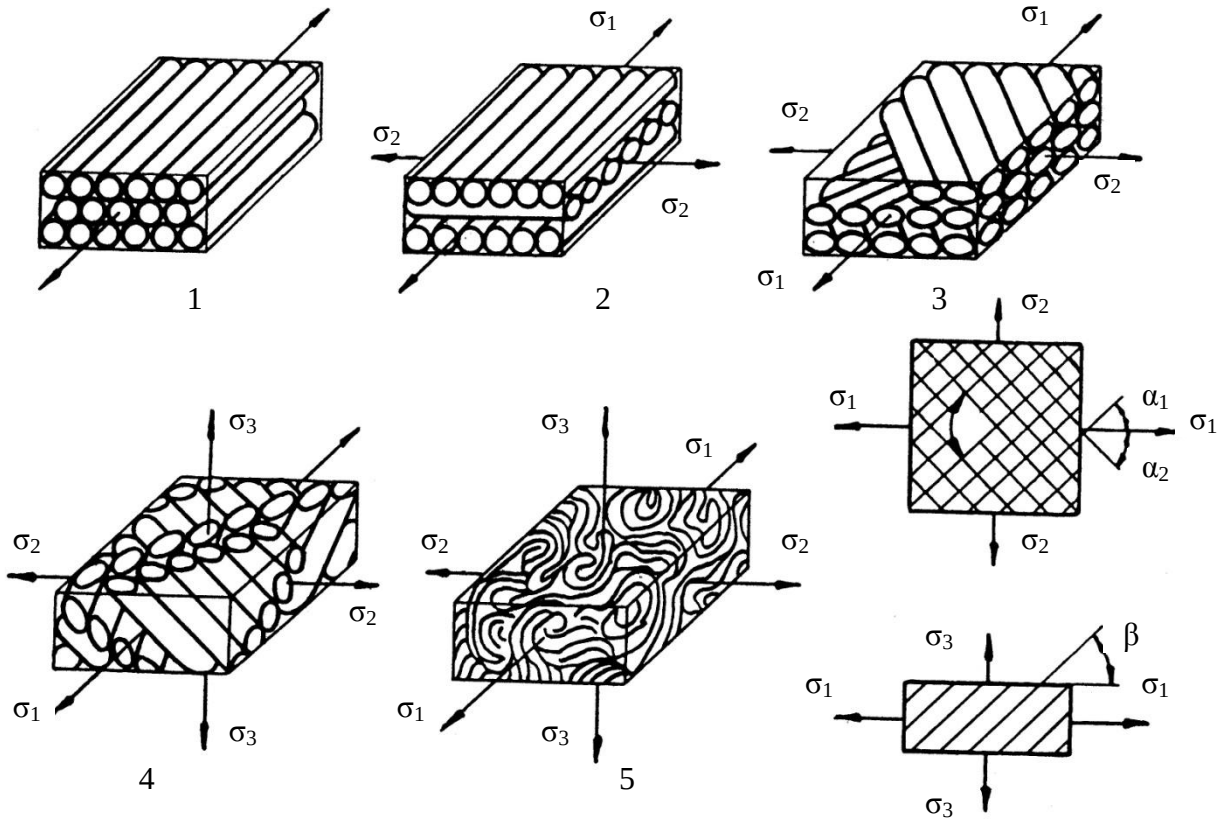


Рисунок 5.16 – Спосіб формування торових і спіральних гвинтових оболонок

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; σ_1, σ_2, σ_3 - головна напруга

Рисунок 5.17 - Схеми армування волокнистих композиційних матеріалів

- трансверсально - ізотромними;

- ортотропними;
- ізотропними;
- багатонаправленними (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:

$$W_0 = \left(k_p \cdot k_u^{\frac{1}{2}} \cdot f^{\frac{1}{2}} / k_0^{\frac{1}{2}} \right) \cdot I^{\frac{1}{2}} \cdot M, \qquad (5.1)$$

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:

$$E = \frac{1}{2}E_u + \left(E_p - \frac{1}{2}E_0\right), \qquad (5.2)$$

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 β < β* 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:

$$\alpha^* = \frac{1}{f-1}, \qquad (5.3)$$

де f - середньоарифметичне значення функціональності молекул, що утворюють розгалуження.

Зв'язок між α і мірою перетворення груп типу A(β_A) і груп типу B(β_B) виражається як:

$$\alpha = \frac{r\beta_A^2\rho}{1 - r\beta_A^2(1-\rho)} = \frac{\beta_B^2\rho}{r - \beta_B^2(1-\rho)}, \qquad (5.4)$$

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 A і B коефіцієнт, r=1, $\beta_A=\beta_B$ і, отже, буде виконана рівність:

$$\beta^* = \beta_A^* = \beta_B^* = \sqrt{\frac{\alpha^*}{\rho\alpha^*(1-\rho)}}. \qquad (5.5)$$

Детальніша методика визначення α* в точці гелеутворення викладена в монографії Иржака, Розенберга і Ениколопяна.

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:

$$\frac{d\beta}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\cdot f(\beta), \qquad (5.6)$$

де k_0 - предекспонента;

E - ефективна енергія активації процесу;

f(β) - кінетична функція;

β - поточна міра перетворення.

Часто кінетичну функцію задають у виді:

$$f(\beta) = (1-\beta)^n, \qquad (5.7)$$

де n - емпірична константа.

Співвідношення (5.6) задовільно описує кінетику затвердіння фенолформальдегідних і епоксидних звязуючих.

Для фенолформальдегідних звязуючих енергія активації складає 96кДж/міль, а для епоксидних - знаходиться в межах 80,4 - 71,4кДж/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:

$$\frac{d\beta}{dt} = k(1-\beta)(1-\xi\beta), \qquad (5.8)$$

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:

$$\frac{d\beta}{dt} = k(1-\beta)(1+C\beta)(1-\xi\beta), \qquad (5.9)$$

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 нестаціонарної теплопровідності.

Процеси другого етапу затвердіння описуються кінетичним рівнянням типу (5.6). Тоді повна система нестаціонарної кінетики затвердіння запишеться у виді:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a\nabla^2 T - \frac{1}{C_p}\frac{\partial q}{\partial t};$$

$$\frac{d\beta}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\cdot f(\beta), \tag{5.10}$$

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:

$$\beta_{|t=0|} = \beta_0;$$

$$T_{|t=0|} = T_0; \qquad T_{\Gamma} = T_w, \tag{5.11}$$

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 нестаціонарної кінетики затвердіння стає не пов'язаною. В цьому випадку можливе роздільне рішення рівнянь теплопровідності і кінетичного рівняння. Рішення рівнянь нестаціонарної 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:

$$\frac{dT}{dt} = (Q / C \cdot \rho)\beta, \qquad (5.12)$$

де C і ρ - питома теплоємність і щільність затверджуючого звязуючого.

При незначній зміні $C \cdot \rho$ за рахунок реакцій затвердіння можна записати:

$$\beta = (T - T_0)/(T_m - T_0); \qquad (5.13)$$

$$T = T_0 + (T_m - T_0)\beta, \qquad (5.14)$$

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:

$$\frac{dT}{dt}\frac{1}{(T_m - T_0)}\left(\frac{T_m - T_0}{T_m - T}\right)^n = k_0 e^{-\frac{T}{RT}}. \qquad (5.15)$$

У простому випадку можна прийняти температуру і кінетичну функцію у виді:

$$\begin{aligned} T(t) &= T_0 + \alpha t; \\ f(\beta) &= (1 - \beta)^2. \end{aligned} \qquad (5.16)$$

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:

$$\frac{\beta}{1-\beta}=\frac{RT_0^2k_0}{\alpha E}\left\{e^{-\frac{E}{RT}}-\left(1+\frac{\alpha T}{T_0}\right)e^{-\frac{E}{R(T_0+\alpha T)}}-E_i\left(-\frac{E}{R(T_0+\alpha T)}\right)+E_i\left(-\frac{E}{RT_0}\right)\right\}, \qquad (5.17)$$

де $E_i(y)=\int_0^{\infty}\frac{e^{-y}}{y}dy$ - функція Ейлера.

Із співвідношення (5.17) досить просто знайти β(t), Іноді виникає необхідність визначення параметрів кінетичного рівняння по відомих значеннях β(t). В цьому випадку вдається отримати лінійне співвідношення:

$$\ell n\left(\frac{\beta}{1-\beta}\right)=\ell n\delta_0+F(t), \qquad (5.18)$$

де $\delta_0=T_0\frac{k_0}{\alpha}$; $F(t)=\ell n\int_0^t\exp\left(-\frac{E}{RT_0(+t)}\right)dt$.

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 впливє 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

$$\frac{d\beta}{dt}=k_1f_1(p)(1-\beta)^n+k_2f_2(p)\beta^m(1-\beta)^n, \qquad (5.19)$$

де P - концентрація наповнювача;

k_1 і k_2 - константи швидкостей реакції у присутності елементів наповнювача;

$f_1(p)$ і $f_2(p)$ - функції, що відбивають вплив наповнювача.

Кінцевий етап процесу 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).

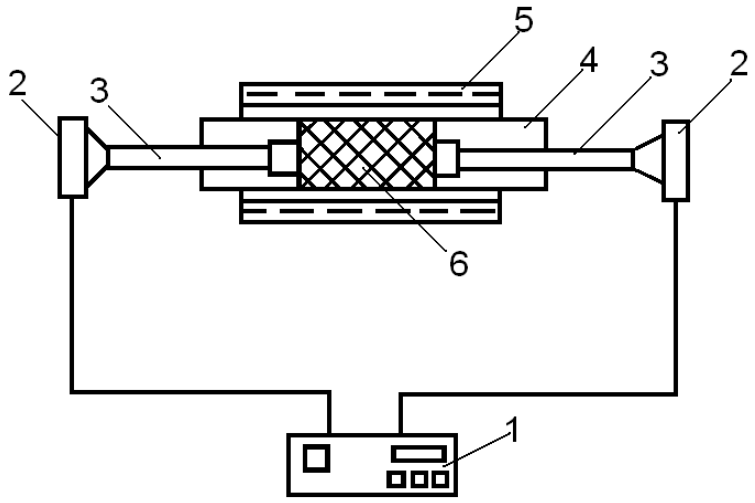
Для визначення в'язкопружних характеристик затверджуючого звязуючого можливе використання ультразвукових коливань. В цьому випадку схема випробувань показана на рис. 5.18.

Як зразок використовується композиція, що складається з Р об'ємних доль армуючих елементів і (1-Р) об'ємних доль звязуючого. Динамічний модуль затверджуючої композиції можна визначити по формулі:

$$E = \rho V^2, \qquad (5.20)$$

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 ультразвука визначається:

$$V = L / (\tau - \tau_м), \qquad (5.21)$$

де L - довжина зразка;

τ - виміряний час проходження ультразвука;

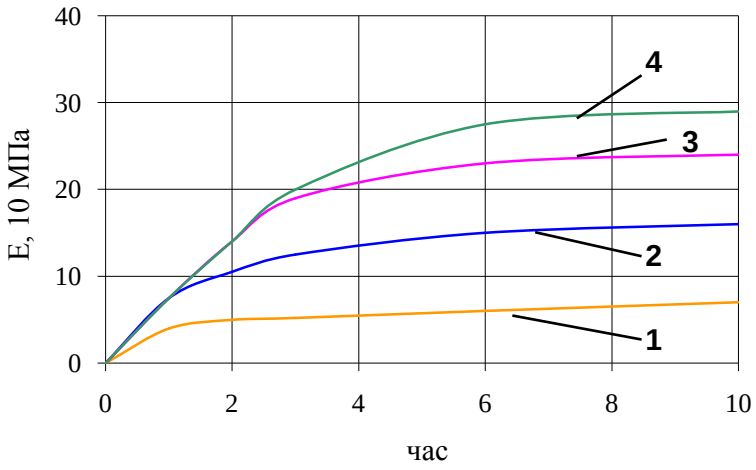
$\tau_м$ – "мертвий" час.

Як параметр затвердіння можна використовувати відносну зміну динамічного модуля, який для незначної зміни щільності звязуючого можна записати у виді:

$$\beta \equiv \delta E = \frac{E_t}{E_{t_0}} = \frac{(t_0 - \tau_м)^2}{(t - \tau_м)^2}, \qquad (5.22)$$

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°С, 2 – 110 °С, 3 – 130 °С, 4 - 150 °С

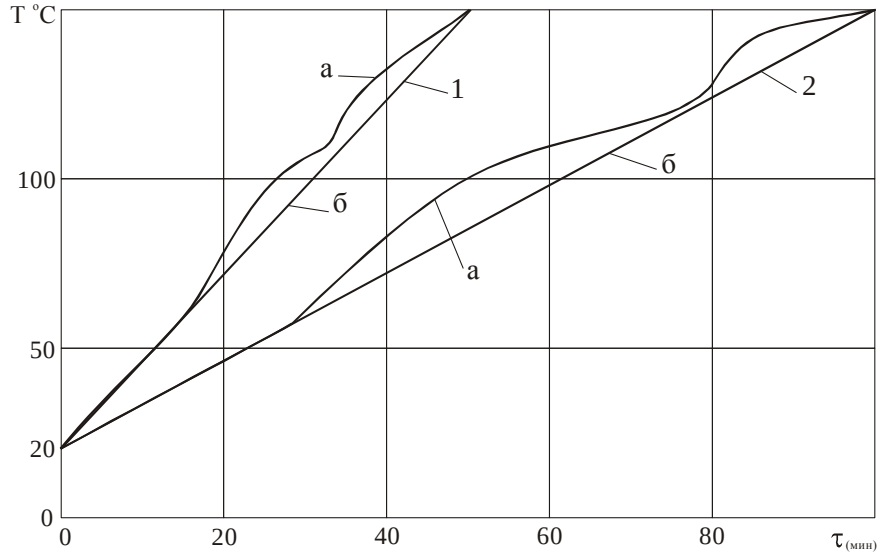
Рисунок 5.19 - Зміна модуля пружності від часу нагріву в процесі затвердіння звязуючого СФ – 010

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

затверджуючогося 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 термопари 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 термопари.

При оцінці теплоти реакції виходять з рівняння поширення температурного поля з урахуванням об'ємних джерел тепла:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{1}{C_p}\frac{\partial q}{\partial t}, \qquad (5.23)$$

де T - температура звязуючого;

a - коефіцієнт теплопровідності;

Ср - питома теплоємність;

q - питома теплота реакції.

Поширення температурного поля за об'ємом імітатора звязуючого (немає процесу затвердіння) описується рівнянням:

$$\frac{\partial T_u}{\partial t} = a\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \qquad (5.24)$$

Вважаючи, що в процесі затвердіння значення а і Ср змінюються трохи, і віднімаючи з (5.23) рівняння (5.24), отримаємо:

$$\frac{\partial \Delta T}{\partial t} = a\frac{\partial^2 \Delta T}{\partial x^2} + \frac{1}{C_p}\frac{\partial q}{\partial t}, \qquad (5.25)$$

де ΔT - свідчення диференціальної термопари.

Після інтеграції (5.25) отримаємо:

$$q(\tau) = \frac{8a\,C_p S(\tau)}{h^2}, \qquad (5.26)$$

де h - товщина затверджуємої композиції;

$S(\tau) = \int_0^{\infty} \Delta T\big|_{x=h/2}(\tau)\,d\tau$ - 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:

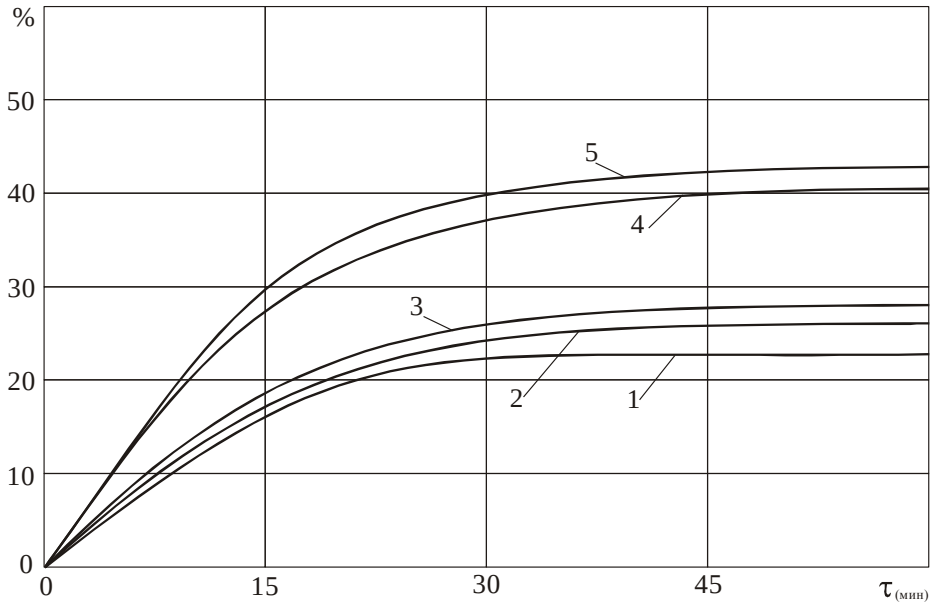
$$\beta(t) \equiv q(t). \qquad (5.27)$$

За даними рис. 5.20 при швидкості нагріву $2{,}5^0$C/хв величина S(t)= 570^0C·хв, а для швидкості нагріву $1{,}3^0$C/хв - S(t) = 1120^0C·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 затверджующогося 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°С; 2 - 80°С; 3 - 90°С; 4 - 110°С; 5 - 120°С

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) :

$$m(T, t) = m_c (T, t) + m_n (T, t). \qquad (5.28)$$

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 і, використовуючи основну гіпотезу формальної кінетики, представити сумарну швидкість масовитрат у виді:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = k_c \left(m_c^{пр} - m_c\right) + k_n \left(m_n^{пр} - m_n\right), \qquad (5.29)$$

де $m_c^{пр}$ і $m_n^{пр}$ - граничні масовитрати за рахунок випару розчинника і виділення низькомолекулярних продуктів реакції поліконденсації відповідно.

Після інтеграції (5.29) отримаємо:

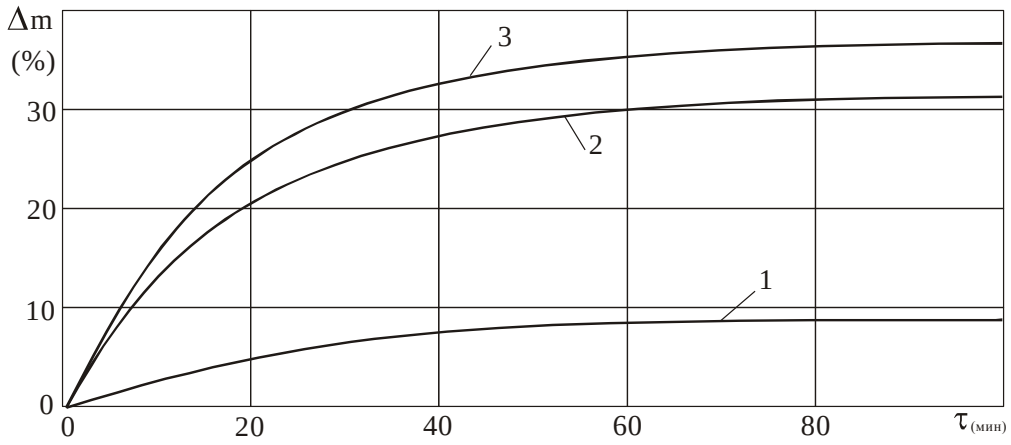
$$m(T, t) = m_c^{пр}\left(1 - e^{-k_c t}\right) + m_n^{пр}\left(1 - e^{-k_n t}\right). \qquad (5.30)$$

Використовуючи дослідні дані, представлені на рис. 5.21, методами регресивного аналізу, нескладно набути наступних значень постійних у формулах (5.29) і (5.30):

$m_c^{пр}$ = 28 %; $\qquad k_c = k_{c0} e^{-\frac{E_c}{RT}} = 1{,}54 \cdot 10^3 \cdot e^{-\frac{6030}{T}}$;

$m_n^{пр}$ = 19,8 %; $\qquad k_n = k_{n0} e^{-\frac{E_n}{RT}} = 7{,}15 \cdot 10^3 \cdot e^{-\frac{31086}{T}}$.

На рис. 5.22. представлені криві, отримані розрахунком по співвідношеннях (5.29) і (5.30), а також дослідні значення для температури 90°С. 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:

$$\beta = m_n / m_n^{\infty} = 1 - e^{-k_n t}. \qquad (5.31)$$

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:

$$e^{k\delta t} = \frac{(1 + C\beta)^{(1-\gamma)} \cdot (1 - \gamma\beta)^{(\gamma+C)}}{(1 + \beta)^{\gamma+C}}, \qquad (5.32)$$

де δ = (1 + C) (1 - γ) (γ + C).

Після логарифмування (5.32) і нескладних перетворень отримаємо:

$$t = A\ \ell n(1 + C\beta) + B\ \ell n(1 - \gamma\beta) - D\ \ell n(1 - \beta), \qquad (5.33)$$

де A = C (1 - γ) / k δ;

B = γ (1 + C) / k δ;

D = (γ + C)/k δ.

Набуваючи значень β(t) у виді (5.31), викладена методика дозволила набути наступних значень:

$$C = 1{,}677;$$
$$\gamma = 1{,}040; \qquad (5.34)$$
$$k = 0{,}1036 \cdot 10^{22}\, e^{\frac{17898}{T}},$$

де Т - абсолютна температура.

Враховуючи (5.34) рівняння (5.9) запишеться у виді:

$$\frac{d\beta}{dt} = 0{,}1036 \cdot 10^{22} \cdot \ell^{\frac{17898}{T}} \left(-\beta\right)\left(-1{,}677\beta\right)\left(-1{,}040\beta\right). \qquad (5.35)$$

Використовуючи співвідношення (5.33) досить просто визначити час, необхідний для завершення процесу затвердіння до заданого значення β при температурі Т.

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 невуглецевих елементів.

При розробці процесу карбонізації полімерних вуглекомпозитів виникає ряд труднощів, пов'язаних з формою виробів, технологією виготовлення вуглепластикової заготівлі 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 вуглекомпозитів приведені в таблиці 5.3, захисне середовище азот і коксова засипка.

Таблиця 5.3 - Основні параметри технології карбонізації полімерних вуглекомпозитів

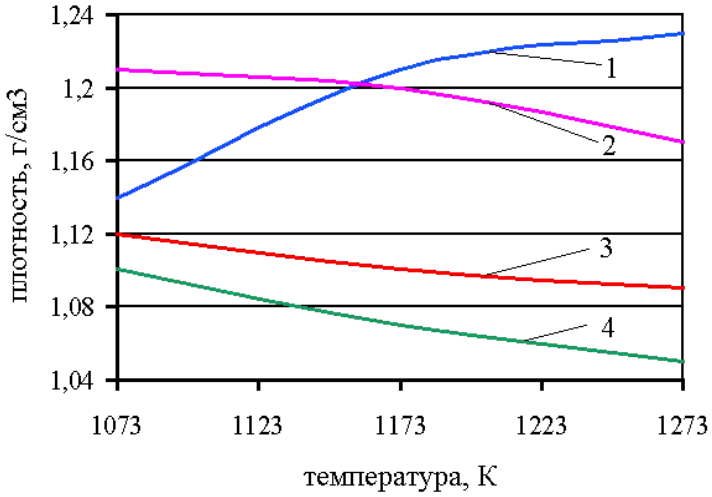
Стадії карбонізації	Температура, ^{o}C	Швидкість нагріву (охолодження), ^{o}C/мин
I	20 – 120	20 – 30
	120 – 250	15 – 18
II	150 – 450	8 – 10
	450 – 600	5 – 8
III	600 – 850	8 – 12
	850 – 950	8 – 10
IV	950 – 70	7 – 9

Технологічні параметри першої стадії знайдені експериментально і забезпечують термостабілізацію полімерної матриці вуглекомпозита: завершення затвердіння звязуючого (СФ - 010 ГОСТ 18694 - 80, отверджувач - гексаметілентетрамін 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.

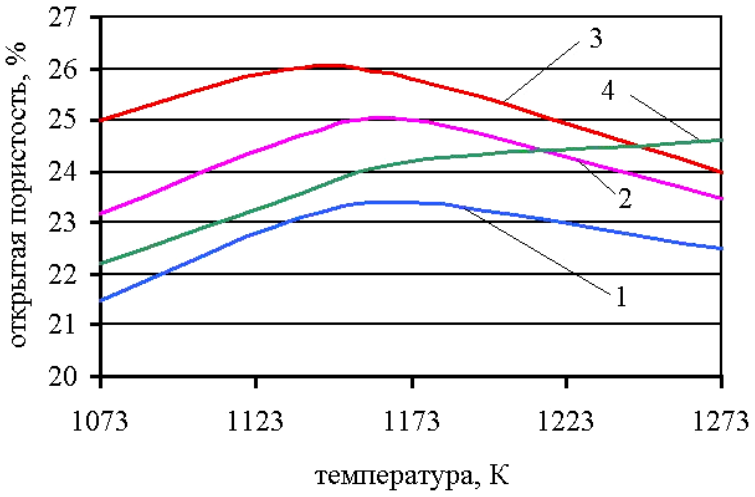
Друга стадія карбонізації починається при температурі 573 - 623К і характеризується інтенсивним виділенням CO_2; С; H_2O. Швидкість підйому температури повинна забезпечити видалення з об'єму матеріалу низькомолекулярних речовин без значного зростання їх тиску усередині матеріалу виробів. Одночасно відбувається значне збільшення долі вуглецевих атомів об'єднаних в ароматичних блоках від 34% в полімері до 74% в частково карбонізованої матриці.

Третя стадія карбонізації починається з температури 873К і закінчується при 1123К, забезпечуючи завершеність процесу структурної перебудови за усім обсягом матеріалу.

В процесі карбонізації вуглекомпозитів 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°С/хв; 2 - азот, V = 20°С/хв; 3 - коксова засипка, V = 12°С/хв;4 - коксова засипка, V = 20°С/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 1,22г/см^3 при швидкості нагріву

12°С/хв і 1,17г/см^3 при швидкості нагріву 20°С/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°С/хв - 1,09г/см^3 і при швидкості 20°С/хв - 1,05г/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: капілярнії дефектоскопії ($r_{эф}$ > 0,1мкм), капілярної проникності (0,01≤ $r_{эф}$ ≤ 100мкм), адсорбційно - структурний (0,0003≤ $r_{эф}$ ≤ 0,05мкм), малокутового розсіяння (0,0005≤ $r_{эф}$ ≤ 0,7мкм), газовою або рідинною пікнометрії (0,0002≤ $r_{эф}$ ≤ 0,001мкм). Найбільш ефективним методом є метод ртутної порометрії (0,0015≤ $r_{эф}$ ≤ 800мкм), який знайшов найбільш широке поширення .

Для дослідження пористої структури найефективніше використовується метод ртутної порометрії.

На рис. 5.24 приведені результати дослідження пористої структури вуглецевого карбонизованного матеріалу.

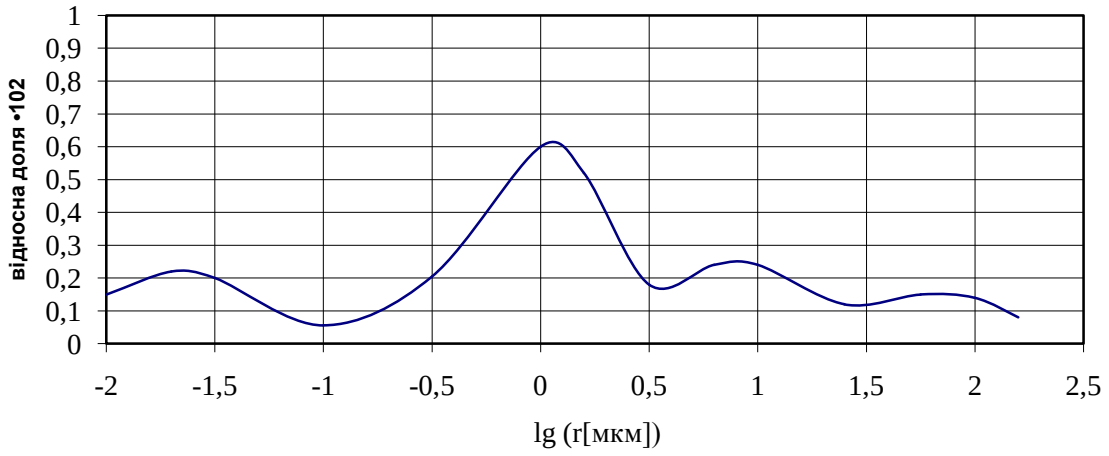


Рисунок 5.24 - Диференціальна крива розподілу пор по еквівалентних радіусах вуглецевого карбонізованого композиту

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-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:

$$\varepsilon_r = F(r), \tag{5.36}$$

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:

$$f(r) = \frac{dF(r)}{dr}. \tag{5.37}$$

Враховуючи вирази (4.1) і (4.2), загальна пористість визначається наступним інтегралом

$$\varepsilon = \int_{r_{min}}^{r_{max}} \frac{dF(r)}{dr} dr. \tag{5.38}$$

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 $м^2/м^3$ 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

$$S_{уд} = \frac{C_м}{M} \cdot N_A \cdot A_M \ 10^3, \qquad (5.39)$$

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

$$\chi = \frac{d\ell}{dx}, \qquad (5.40)$$

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 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.

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 $\lambda/d_п >> 1$, то має місце кнудсеновська

дифузія; коли дотримується відношення $\lambda/dп << 1$ - вільна дифузія; при $\lambda/d_п = 1$ 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

$$\bar{\lambda}_A = \frac{1}{\pi \cdot (n_A \sigma_A^2 \sqrt{2} + n_B \sigma_{AB}^2 \sqrt{1 - \frac{M_A}{M_B}} + n_0 \sigma_{AC}^2 \sqrt{1 + \frac{M_A}{M_C}} + \ldots}, \qquad (5.41)$$

де $\sigma_{A,B} = 0{,}5\,(\sigma_A + \sigma_B)$; $\sigma_{A,C} = 0{,}5\,(\sigma_A + \sigma_C)$;

σ_A, σ_B, σ_C - діаметри молекул газів A, B, C, …;

M_A, M_B, M_C - маси молекул газів A, B, C, …;

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:

$$D = \frac{1}{3} \bar{\lambda} \cdot \vartheta, \qquad (5.42)$$

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 ($D_n < 10^{-9}$м^2/с), поверхневу дифузію ($D_n < 10^{-7}$м^2/с), кнудсеновську дифузію ($D_n \cong 10^{-6}$м^2/с) і вільну дифузію ($D_n \cong 10^{-5}\ldots10^{-4}$м^2/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:

$$D_к^* = \frac{2r}{3}\sqrt{\frac{8R \cdot T}{\pi \cdot M}};$$

- 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:

$$D^* = D \cdot \frac{N}{\chi} \cdot \frac{\pi \cdot d_n^2}{4}, \qquad (5.43)$$

де N - число пор;

d_n - діаметр пор;

χ - коефіцієнт звивистості.

Якщо перенесення газу реалізується по механізму Кнудсена, то коефіцієнт дифузії визначається з рівняння:

$$D^* = 1{,}27 \cdot 10^3 \sqrt{\frac{T}{M}} \frac{N \cdot d_n^3}{\chi}. \qquad (5.44)$$

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 …:

$$D_{A_i} = \frac{1 - x_A}{\frac{x_B}{D_{A,B}} + \frac{x_C}{D_{A,C}} + \frac{x_D}{D_{A,D}} + \ldots}, \qquad (5.45)$$

де x_A, x_B, x_C - мольні частки компонентів A, B, C, D …у суміші;

D_{AB}, D_{AC}, D_{AD} - кінематичні коефіцієнти дифузії для бінарних систем A - B, A - C, A - D, …відповідно.

Розрахунок бінарних коефіцієнтів дифузії і коефіцієнта дифузії реагенту, контролюючого швидкість дифузії в системі, можна провести, використовуючи модифіковане рівняння Бирда, Гіршефельдера і Куртисса:

$$D_{A,B} = \frac{B \cdot T^{3/2}}{P \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot \Omega_{AB}} \left(\frac{M_A + M_B}{M_A \cdot M_B} \right), \qquad (5.46)$$

де $B = 1{,}858 \cdot 10^{-3}$; Т – 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

$$\Omega_{AB} = \frac{A}{(T^*)^B} + \frac{C}{exp(D \cdot T^*)} + \frac{E}{exp(F \cdot T^*)} + \frac{G}{exp(H \cdot T^*)}, \qquad (5.47)$$

A = 1,06036; B = 0,15610; C = 0,19300; D = 0,47635; E = 1,03587;
F = 1,52996; G = 1,76474; H = 3,89411;

$T^* = k \cdot T / \varepsilon_{AB}$; $\varepsilon_{AB} = (\varepsilon_{AB} + \varepsilon_{AB})^{0,5}$; $\varepsilon_A = 1,15 \text{ k } T_k^A$;

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 нуклеацій 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 $M_j^A (j = 1, \overline{M})$ називаються частки реагентів, які не зазнають подальших перетворень в заданій сукупності хімічних реакцій.

Молекулярними видами $M_j^B (j = 1, \overline{N})$ називаються хімічні реагенти у вигляді початкових речовин, проміжних і кінцевих продуктів реакції.

Кожен молекулярний вид $M_j^B (j = 1, \overline{N})$ 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

$$R_r = \sum_{i=1}^{N} \beta_{r_i} \cdot M_i^B = 0 , \ \mathrm{r} = 1, Q , \qquad (5.48)$$

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 $R_e(l = l_1 / l_к)$ із загальної безлічі реакцій $R_r(r = 1,Q)$ вважаються незалежними, якщо не існує множників $\gamma_l(l = l_1 / l_к)$, не рівних нулю, для яких виконується тотожність

$$\sum_{l=l_1}^{l_к} \gamma_l . R_l \equiv 0 .$$

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 $C_2H^{\bullet}$ 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

$$\begin{gathered} CH_4 = CH_3^{\bullet} + H^{\bullet}; \\ 2CH_4 = C_2H_2 + 3H_2; \\ H^{\bullet} + C_2H_2 = C_2H^{\bullet} + H_2; \\ C_2H_2 = 2C^{тв} + H_2; \\ 2C_2H_2 = C_4H_2 + H_2, \end{gathered} \qquad (5.49)$$

де $C^{тв}$ – технічний вуглець у вигляді зародкових утворень сажі.

Складаючи для системи (5.49) стехіометричну матрицю $B\{B_{ij}\}$, отримаємо

$$\hat{A} = \begin{vmatrix} -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ -2 & 0 & 1 & 0 & 0 & 3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}. \qquad (5.50)$$

У матриці B перший стовпчик складається із стехіометричних коефіцієнтів при молекулярному виді CH_4, другий стовпчик при CH_3^*, третій 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^*.

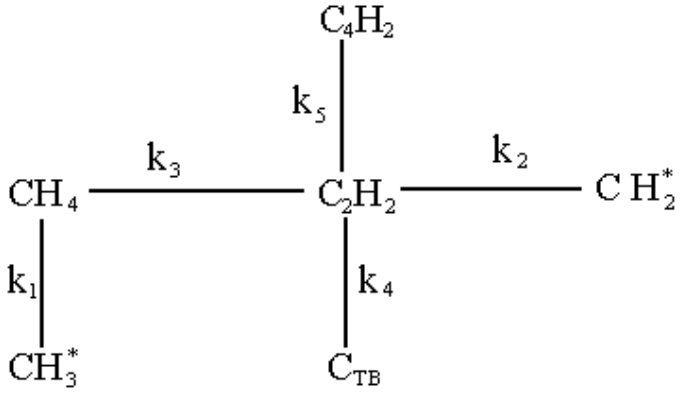
Для визначення кількості лінійно незалежних реакцій необхідно другу сторону помножити на - 1. Після цього слід перший рядок помножити на 2 і відняти з другого.

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:

$$\hat{A} = \begin{vmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & -1/2 & 0 & 0 & -3/2 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 3 & 4 & 0 \end{vmatrix}. \qquad (5.51)$$

Перетворена матриця містить в провідному положенні п'ять одиниць, зліва від яких знаходяться нулі. Отже, ранг матриці В 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:



(5.52)

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 - піролитичного вуглецю або пірографіта.

$CH_4 = C + 2H_2$;

$2CH_3^{\bullet} = 2C + H_2$;

$C_2H_2 = 2C + H_2$;

$2C_2H^{\bullet} = 4C + H_2$;

$C_4H_2 = 4C + H_2$.

Технічний вуглець $C^{тв}$, 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, $CH_3^{\bullet}$, $C_2H^{\bullet}$, $C^{тв}$, C_4H_2 відповідно.

З урахуванням прийнятих позначень швидкості утворення продуктів гомогенного піролізу метану запишуться:

$$\frac{dx}{dt} = k_3 \cdot (a - x - b);$$

$$\frac{db}{dt} = k_1 \cdot (a - x - b);$$

$$\frac{d(d)}{dt} = k_2 \cdot (a - d - e - f); \qquad (5.53)$$

$$\frac{de}{dt} = k_4 \cdot (a - d - e - f);$$

$$\frac{df}{dt} = k_5 \cdot (a - d - e - f),$$

де k_1, k_2, k_3, k_4, k_5 - константи швидкостей утворення $CH_3^{\bullet}$, $C^{тв}$, C_2H_2, $C_2H^{\bullet}$, C_4H_2 відповідно.

З першого і другого рівнянь системи (5.53) отримуємо диференціальне рівняння піролізу метану:

$$\frac{d(x+b)}{dt} = (k_1 + k_3) \cdot (a - x - b) \qquad (5.54)$$

Віднімаючи з першого рівняння системи (5.53) третє, четверте і п'яте рівняння, отримаємо диференціальне рівняння для швидкості розкладання ацетилену.

$$\frac{d(x-d-e-f)}{dt} = k_3 \cdot (a-x-b) + (k_2 + k_4 + k_5) \cdot (x-d-e-f). \qquad (5.55)$$

Рівняння (5.53), (5.54) і (5.55) описують кінетичні процеси, що відбуваються в об'ємі термохімічного реактора при піролізі метану.