

Базюк Л.В., Сіренко Г.О., Свідерський В.П.

ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ

**Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника
Інститут природничих наук**

Базюк Л.В., Сіренко Г.О., Свідерський В.П.

ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ

**Івано-Франківськ «Гостинець»
2014**

Базюк Л.В. Теплофізичні властивості полімерних композитів / Л.В. Базюк, Г.О. Сіренко, В.П. Свідерський. – Івано-Франківськ: видавець Голіней О.М., 2015. – 494 с.

У рукописі подано теоретичні основи і дослідження теплофізичних властивостей металів, стопів, полімерів та твердих колоїдних систем на їх основі. Проведено науковий пошук залежностей теплоємності і теплопровідності твердих колоїдних систем на основі дисперсійного середовища – термотривких полімерних матеріалів від концентрації дисперсної фази, температури та інших чинників.

Рецензенти: **Шийчук О.В.** доктор хімічних наук, професор,
(професор кафедри неорганічної і фізичної хімії
Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника);

Фреїк Д.М. доктор хімічних наук, професор,
(завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла
директор фізико-хімічного інституту, Прикарпатського
національного університету імені Василя Стефаника,
голова спеціалізованої вченої ради К 20.051.03
за спеціальністю 02.00.21 – хімія твердого тіла);

Стасюк З.В. доктор фізико-математичних наук, професор,
(завідувач кафедри загальної фізики Львівського
національного університету імені Івана Франка;
член спеціалізованої вченої ради Д 20.051.06
за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні);

Друкується за рішенням вченої ради Прикарпатського
національного університету імені Василя Стефаника
від 9 грудня 2014 року (протокол №11)

© Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника

© Базюк Л.В., Сіренко Г.О., Свідерський В.П.

ЗМІСТ

ВСТУП	12
РОЗДІЛ 1. МАТЕРІАЛИ, МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ	14
1.1. Вибір матеріалів для дисперсійних середовищ.....	14
1.2. Вибір матеріалів для дисперсної фази.....	23
1.3. Технологія виготовлення зразків твердих колоїдних систем на основі політетрафлуоретилену.....	24
1.4. Технологія виготовлення зразків твердих колоїдних систем на основі ароматичного поліаміду.....	26
1.5. Технологія виготовлення зразків твердих колоїдних систем на основі ароматичного полііміду.....	26
1.6. Технологія отримання твердих мікропорошків вузької фракції.....	27
1.7. Хімічна та механічна активація вуглецевих волокон дисперсної фази твердих колоїдних систем.....	27
1.7.1. Хімічна активація вуглецевих волокон	27
1.7.2. Механічна активація вуглецевих волокон	29
1.8. Перетворення та взаємодія антипіренів з вуглецем поверхні вуглецевих волокон.....	30
1.8.1. Процеси перетворення та взаємодії антипірену $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ з вуглецем.....	30
1.8.2. Процеси перетворення та взаємодії антипірену $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ з вуглецем.....	32
1.9. Взаємодія кисню з вуглецем поверхні вуглецевих волокон.....	34
1.10. Методи досліджень.....	38
1.10.1. Дослідження фізико-механічних властивостей.....	38
1.10.2. Трибологічні випробування зразків твердих колоїдних систем.....	39
1.10.3. Термічний мас-спектральний аналіз.....	43
1.10.3.1. Термічний мас-спектральний аналіз	

(результати та обговорення).....	44
1.10.4. Енерго-мас-спектральний аналіз.....	68
1.10.4.1. Енерго-мас-спектральний аналіз вихідних та механічно активованих вуглецевих волокон (результати та обговорення).....	68
1.10.5. Електронні мікроскопічні дослідження.....	71
1.10.5.1. Електронно-мікроскопічні дослідження волокон та твердих колоїдних систем (результати та обговорення).....	72
1.10.6. Термографічні дослідження.....	85
1.10.6.1. Термографічний аналіз (результати та обговорення).....	85
1.10.7. Х-променевиий аналіз.....	97
1.10.7.1. Структурні зміни у вуглецевих волокнах та графітах під час механічної активації.....	97
1.10.7.2. Х-променевиий аналіз графітів.....	99
1.10.7.3. Х-променевиий аналіз вуглецевих волокон.....	99
1.10.7.4. Практична цінність отриманих результатів.....	108
1.10.8. Електрофізичні дослідження.....	111
1.10.9. Обробка результатів за методами теорії ймовірностей та математичної статистики.....	111
1.10.10. Теплофізичні випробування.....	111
РОЗДІЛ 2. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ТЕПЛОЄМНОСТІ ТА ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ.....	115
2.1. Теплоємність. Означення.....	115
2.1.1. Методи обчислення кількості тепла.....	115
2.1.2. Загальне означення теплоємності. Істинна і питома теплоємності.....	115
2.1.3. Обчислення кількості тепла за істинною і середньою теплоємностями.....	120
2.1.4. Геометричні образи істинної і середньої теплоємностей.....	125

2.2. Ізобарна та ізохорна теплоємності. Рівняння Майєра.....	127
2.2.1. Геометричні образи ізохорної та ізобарної теплоємностей.....	127
2.2.2. Зв'язок ізобарної та ізохорної теплоємностей.....	128
2.2.2.1. Рівняння Майєра для ідеального газу.....	128
2.2.2.2. Рівняння Майєра для неідеального газу.....	139
2.3. Зв'язок теплоємності з коефіцієнтом стискуваності газу...	142
2.4. Теплоємність під час оборотнього політропного процесу ідеального газу.....	144
2.5. Диференціальні рівняння теплоємності.....	148
2.6. Залежність ізобарної та ізохорної теплоємностей від тиску та об'єму.....	155
2.7. Зв'язок теплоємності з ентропією. Диференціальні рівняння ентропії.....	158
2.8. Температурне поле.....	161
2.9. Тепловий потік. Гіпотеза Фур'є. Коефіцієнт теплопровідності.....	166
2.10. Теоретичні основи та фізичні моделі теплопровідності твердих складних колоїдних систем.....	171
2.10.1. Зв'язок між структурою та антифрикційними і теплофізичними властивостями.....	171
2.10.2. Вплив молекулярної будови і структури кристалічних полімерів на їх теплопровідність.....	174
2.10.3. Теплопровідність колоїдних систем у вигляді композиційних матеріалів на основі кристалічних полімерів.....	176
2.10.4. Механізми теплопередачі у складних колоїдних системах.....	177
2.10.5. Фізичні моделі для прогнозування теплопровідності складних колоїдних систем.....	178

2.11. Теплоємність і теплопровідність полімерів.....	186
2.12. Теплофізичні властивості складних колоїдних систем.....	193

РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ ПАРАМЕТРІВ РОЗПОДІЛУ ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКОН ТА РОЗМІРІВ ЧАСТИНОК ГРАФІТІВ НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ КОЛОЇДНИХ СИСТЕМ.....

3.1. Лінійний аналіз дисперсій вуглецевих волокон.....	197
3.1.1. Розподіл вихідних волокон під час подрібнення	200
3.1.2. Розподіл вуглецевих волокон при змішуванні твердої колоїдної системи на основі полімерів	201
3.1.3. Залежність показників фізико-механічних властивостей зразків складної колоїдної системи на основі політетрафлуоретилену та вуглецевих волокон від параметрів об'ємного розподілу вуглецевих волокон.	204
3.2. Вплив природи та параметрів розподілу за розмірами частинок графітів на фізико-механічні властивості колоїдних систем на основі ароматичного поліаміду.....	216
3.2.1. Розподіл за розмірами частинок графітів	216
3.2.2. Залежність фізико-механічних властивостей твердих колоїдних систем на основі ароматичного поліаміду від параметрів розподілу за розмірами частинок графітів.....	222
3.2.3. Залежність трибологічних властивостей твердих колоїдних систем на основі ароматичного поліаміду від параметрів розподілу за розмірами частинок графітів.....	225
3.2.4. Кореляційний та регресійний аналізи.....	229
Висновки до розділу 3.....	234

РОЗДІЛ 4. ЗАЛЕЖНІСТЬ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТВЕРДИХ КОЛОЇДНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ТЕРМОТРИВКИХ ПОЛІМЕРІВ ВІД ВИДУ, ФОРМИ, ДИСПЕРСНОСТІ ТА ВМІСТУ ДИСПЕРСНОЇ ФАЗИ.....

4.1. Теплофізичні властивості твердих колоїдних систем на	236
---	-----

основі ароматичного поліаміду та політетрафлуоретилену.....	236
4.2. Теплофізичні властивості твердих колоїдних систем на основі ароматичного поліаміду та графітової дисперсної фази	246
Висновки до розділу 4.....	258
РОЗДІЛ 5. ЗВ'ЯЗОК ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ТА АНТИФРИКЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТВЕРДОЇ КОЛОЇДНОЇ СИСТЕМИ З ВМІСТОМ БАГАТОКОМПОНЕНТНОЇ ДИСПЕРСНОЇ ФАЗИ.....	260
5.1. Вплив складу твердої колоїдної системи на основі ароматичного поліаміду на інтенсивність зношування та коефіцієнт теплопровідності.....	260
5.1.1. Планування експерименту.....	260
5.1.2. Одержання поліноміальних математичних моделей	265
5.1.3. Аналіз математичних моделей за двовимірними перерізами та інтерпретація результатів.....	271
5.2. Залежність теплофізичних властивостей від температури для твердої колоїдної системи з багатоконпонентною дисперсною фазою на основі ароматичного поліаміду.....	294
5.2.1. Планування експерименту.....	294
5.2.2. Кореляційний аналіз.....	295
5.2.3. Регресійний аналіз.....	297
Висновки до розділу 5.....	304
РОЗДІЛ 6. ОПТИМІЗАЦІЯ ТВЕРДОЇ КОЛОЇДНОЇ СИСТЕМИ НА ОСНОВІ М'ЯКОГО ДИСПЕРСІЙНОГО СЕРЕДОВИЩА ТА ТВЕРДОЇ ДВОКОМПОНЕНТНОЇ ДИСПЕРСНОЇ ФАЗИ В УМОВАХ АБРАЗИВНОГО ДИНАМІЧНОГО КОНТАКТУ.....	306
Вступ.....	306
6.1. Вибір моделі і методів розрахунків (теоретична частина)	310

6.2. Розрахунки характеристик властивостей твердої колоїдної системи на основі полімеру.....	313
6.3. Вибір критерію оптимізації.....	318
6.4. Експериментальна частина.....	325
6.4.1. Матеріали та прилади для досліджень.....	325
6.4.2. Результати та обговорення.....	326
Висновки до розділу 6.....	337
РОЗДІЛ 7. ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ ДЕФОРМОВАНИХ ВРАЗКІВ ТВЕРДИХ КОЛОЇДНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ПОЛІТЕТРАФЛУОРЕТИЛЕНУ.....	339
7.1. Об'єкт, мета та методологія дослідження деформації.....	339
7.2. Вплив деформації на теплопровідність твердих колоїдних систем.....	340
Висновки до розділу 7.....	346
РОЗДІЛ 8. ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ ТА СТОПІВ.....	348
Вступ	348
8.1. Залежність коефіцієнта теплопровідності металів та стопів від температури.....	349
8.1.1. Залежність коефіцієнта теплопровідності металів від температури за низьких температур ($T \leq 100$ К).....	349
8.1.2. Залежність коефіцієнта теплопровідності металів від температури за високих температур в межах від 50-100 до 300-2500 К.....	354
8.1.3. Залежність коефіцієнта теплопровідності стопів від температури.....	359
8.1.4 Залежність коефіцієнта теплопровідності від температури (регресійний аналіз).....	363
8.1.5. Залежність коефіцієнта теплопровідності від радіусу атома металу та його порядкового номера в Періодичній системі елементів (кореляційний аналіз).....	363
8.2. Залежність зміни ентальпії від температури для металів	

та стопів.....	371
8.2.1. Залежність зміни ентальпії від температури для металів.....	371
8.2.2. Залежність ентальпії від температури (регресійний аналіз).....	376
8.2.3. Залежність ентальпії від радіусу атома елемента та його порядкового номера в Періодичній системі елементів (кореляційний аналіз).....	376
8.3. Залежність коефіцієнта теплоємності металів та стопів від температури.....	383
8.3.1. Залежність коефіцієнта теплоємності металів від температури за низьких температур ($T \leq 200$ K).....	383
8.3.2. Залежність коефіцієнта теплоємності металів від температури за високих температур в межах від 200 до 2860 K.....	389
8.3.3. Залежність коефіцієнта теплоємності стопів від температури.....	395
8.3.4. Залежність коефіцієнта теплоємності від температури (регресійний аналіз).....	397
8.3.5. Залежність коефіцієнта теплоємності від радіусу атома елемента та його порядкового номера в Періодичній системі елементів (кореляційний аналіз).....	399
8.4. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення α металів та стопів від температури.....	406
8.4.1. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення α металів від температури.....	406
8.4.2. Температурна залежність коефіцієнтів теплового розширення металів, виміряних паралельно (α_{\parallel}) та перпендикулярно (α_{\perp}) до головної осі кристалу.....	417
8.4.3. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення стопів від температури.....	423
8.4.4. Залежність лінійного коефіцієнта теплового	

розширення від температури (регресійний аналіз).....	435
8.4.5. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення від радіусу атома елемента та його порядкового номера в Періодичній системі елементів (кореляційний аналіз).....	435
8.4.6. Теплофізичні властивості вакуумних матеріалів.....	437
Висновки до розділу 8.....	439
РОЗДІЛ 9. АНТИФРИКЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ТЕРМОСТІЙКИХ ПОЛІМЕРІВ ТА ЇХ СУМШЕЙ В УМОВАХ НАДГРАНИЧНИХ ТА ГРАНИЧНИХ НАВАНТАЖЕНЬ ПІД ЧАС ТЕРТЯ З ОБМЕЖЕНИМ МАЩЕННЯМ.....	444
9.1. Об'єкти дослідження.....	444
9.2. Результати та обговорення.....	446
9.2.1. Вплив природи та типу вуглецевого волокна на показники фізико-механічних властивостей та теплостійкість твердої колоїдної системи на основі ароматичного поліаміду.....	446
9.2.2. Вплив природи полімерної матриці та типу вуглецевого волокна на тертя та зношування без мащення.....	455
9.2.3. Залежність механічних і теплофізичних властивостей карбопластиків від об'ємної частки вуглецевих наповнювачів.....	455
9.2.4. Суміші термотривких полімерів.....	455
9.2.5. Вплив графітованих дисперсних фаз.....	458
Висновки до розділу 9.....	460
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	462
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ.....	464

ВСТУП

Теплофізичні властивості, зокрема, теплопровідність і теплоємність являються одними з найважливіших характеристик колоїдних систем на основі полімерів. Знання про ці характеристики дозволяють обґрунтовано вибрати області застосування та оптимальні температурні інтервали експлуатації виробів із таких матеріалів. На даний час не розроблено єдиної, чіткої теорії теплопровідності і теплоємності не тільки колоїдних систем на основі полімерних композиційних матеріалів, а й навіть полімерів-матриці – дисперсійного середовища цих систем, зокрема й гомополімерів. Це обумовлено особливостями молекулярної будови полімерів та структури твердих колоїдних систем на їх основі, значною різновидністю структурних і фізико-хімічних перетворень, а також релаксаційним характером процесів, що в них протікають. Відсутність теорії теплопровідності і теплоємності полімерів та дисперсних систем на їх основі утруднює прогнозування теплофізичних характеристик створюваних нових полімерних матеріалів. У цих умовах актуальним залишається питання експериментального вивчення теплоємності та процесів теплопередачі, зокрема теплопровідності в цілому в твердих колоїдних системах, в яких полімерна матриця є дисперсійним середовищем, а наповнювачі – порошки або волокна – дисперсною фазою. Вивчення цих процесів сприяє успішному вирішенню двоєдиного актуального завдання. З одного боку, задовольняється попит народного господарства в плані паспортизації властивостей нових матеріалів, з іншого боку, накопичення експериментальних даних про теплофізичні властивості нових полімерних твердих колоїдних систем, які відрізняються між собою за природою і структурними особливостями, сприяє створенню теорії теплоємності і теплопровідності твердих дисперсних систем. Відсутність такої теорії до початкового моменту експериментального вивчення теплофізичних властивостей твердих колоїдних систем на основі полімерів привело до того, що для теоретичної інтерпретації

отриманих результатів використовувалися положення уже сформованої теорії теплоємності і теплопровідності низькомолекулярних твердих тіл.

Відомо, що теплофізичні властивості твердих колоїдних систем на основі неорганічних волокон та термотривких полімерів у значній мірі залежать від розмірів та розподілу волокон за довжинами. Залежність цих властивостей, зокрема термотрибологічних, від температури і концентрації вуглецевих волокон та порошків, які хімічно-механоактивовані і мають гамма-розподіл або розподіл Вейбулла, є мало вивченою. На сьогодні не виявлений вплив параметрів розподілу нано- і мікророзмірних волокон за довжинами чи частинок нано- і мікропорошків за діаметрами. Окрім того, не вивчено розподіл частинок термотривких полімерів за розмірами і співвідношення параметрів цих розподілів з розподілом вуглецевих волокон за довжинами чи частинок порошків за діаметрами. Є актуальним вирішення завдань по встановленню закономірностей зміни фізико-механічних та теплофізичних властивостей складних твердих колоїдних систем на основі модифікованих вуглецевих волокон, дисперсних порошкових матеріалів та термотривких полімерних матриць. У зв'язку з цим доцільним є вирішити завдання опису та оптимізації таких складних твердих дисперсних систем методами математичного планування багаточинникового експерименту.

РОЗДІЛ 1

Матеріали, методи та методики досліджень

1.1. Вибір матеріалів для дисперсійних середовищ

1. Відомо [4, 7, 13, 24, 26, 28, 50, 77, 80, 96, 109, 110, 163, 165, 210-212, 223, 224, 245], що низькотермостійкі, низькотеплостійкі, низькотермотривкі полімери [поліетилен, поліпропілен, полівінілхлориди, полістироли, поліметилметакрилати, аліфатичні поліаміди, наприклад, полі-ε-капрамід (капрон), полі-ε-капрамід-В (капролон-В), полігексаметилен-діамідсебацінат (поліамід П-610) тощо, поліформальдегід, полівініловий спирт, полівінілацетати, поліакрилонітрил, простий поліестер (пентапласт), амінопласти тощо], як матеріали для металополімерних пар тертя, мають відносно низькі фізико-механічні та теплофізичні властивості (табл. 1.1), що обмежує їх використання в умовах високих навантажень, швидкостей ковзання та температур під час тертя без мащення чи при обмеженому мащенні.

Дійсно, за [155] у компресорах без мащення під час стиску газів до 22-40 МПа питомі навантаження на ущільнювальні елементи досягають 7-10 МПа, а в етиленових компресорах газ стискається від 25 до 120 МПа в першому ступені і від 120 до 250-350 МПа в другому ступені і, таким чином, ущільнювальні елементи із бронзи під час ковзання по спеченому карбідвольфрамовому сплаву або загартованій сталі зазнають впливу граничних питомих навантажень під час мащення від гідродинамічного до граничного режиму і навіть до заїдання [159], що вимагає від ущільнювальних елементів високих фізико-механічних і теплофізичних властивостей. Тому, використання, як ущільнювальні елементи, низькотермостійких та низькотеплостійких полімерів замість чавунів, спижів (бронз), мосяжів (латуней) та інших м'яких металів та стопів є проблематичним.

Таблиця 1.1

Узагальнені показники фізико-механічних та теплофізичних властивостей низько- та високотермостійких полімерів за температури 293-298 К [7, 13, 28, 50, 54, 81, 109, 110, 163, 165, 210-212, 223, 224, 245, 281]

№ п/п	Показник властивостей	Позначення	Розмірність	Полімер	
				низькотермостійкий, низькотеплостійкий	високотермостійкий, високотеплостійкий
1	Густина	ρ	кг/м ³	900-1450	1060-2000
2	Межа текучості за деформації 15-30%	σ_T	МПа	8-35	-
3	Межа міцності під час розтягу	σ_p	МПа	10-106	13,7-373
4	Міцність під час згину	$\sigma_{зг}$	МПа	12-173	10,8-294
5	Міцність під час стиску за деформації 2-10%	σ_c	МПа	12-128	70-294
6	Міцність під час зрізу	$\sigma_{зр}$	МПа	16-59	15,2-125
7	Відносне подовження під час розриву	ϵ_p	%	2-900	1-500
8	Питома ударна в'язкість	A	кДж/м ²	8-157*	5-245
9	Модуль пружності під час: • розтягу • згину • стиску	E_p $E_{зг}$ E_c	ГПа ГПа ГПа	0,78-4,12 0,15-3,43 -	0,89-12,0 0,46-4,81 2,07-5,60
10	Твердість за Бринеллем	НВ	МПа	13,8-293	147-295
11	Температура крижкості	T_{te}	К	138-268	118-213
12	Температура склування	T_g	К	193-419	161-793
13	Теплостійкість за Віка (під дією навантаження $p=0,49$ МПа)	T_v	К	343-503	406-679
14	Температура м'якшення	T_s	К	333-490	323-1073
15	Температура топлення	T_m	К	378-498	383-1300
16	Термостійкість: • за температурою початку хімічного розкладу • за температурою 50% хімічного розкладу	T_{xp}^0 T_{xp}^{50}	К К	413-653 443-679	453-1073 688-1243
17	Теплопровідність	λ	Вт/(м·К)	0,09-0,33	0,15-0,37
18	Теплоємність	C_p	кДж/(кг·К)	0,84-2,85	0,8-1,42
19	Коефіцієнт лінійного термічного розширення ($\times 10^{-5}$) (за 273-373 К)	α	К ⁻¹	6-55	1,1-7,0
20	Максимальна температура довготривалої експлуатації (1000 - 5000 год.)	T_{max}	К	273-413	403-573

*поліетилен не руйнується

Використання таких полімерів у вузлах тертя в умовах

граничних навантажень обмежено також їх повзучістю: величина ϵ , яка дорівнює оберненому модулю об'ємного стиску, для сталі становить $5 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{Н}$, для бронзи – $1 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$, для нетермостійких полімерів – $(2-5) \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{Н}$, що близько до величин ϵ для нафтових і полігліколевих олив: $(5-7) \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{Н}$ [4].

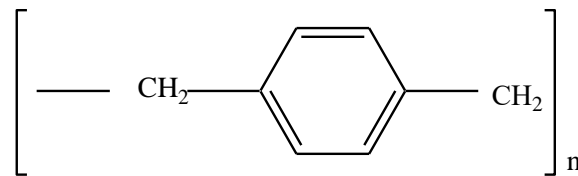
2. Термостійкі, теплостійкі та термостійкі полімери, переважно гетероциклічні – чисто ароматичні або змішані (ароматичні + алкільні групи в полімерному ланцюзі) – мають високі фізико-механічні та теплофізичні властивості (табл. 1.1). До таких полімерів відносять: складні поліетери – поліетилентерефталати, поліарилентерефталати, полікарбонати, флуор- та флуорхлорвмісні полімери (серед яких за властивостями виділяється політетрафлуоретилен), поліфенілені, поліфеніленоксиди, поліфеніленсульфіди, поліфеніленетеросульфони, поліксилілені, поліарилени, ароматичні складні поліетери (поліарилати), повністю ароматичні або змішані поліаміди, повністю ароматичні або змішані полііміди, поліамідоіміди, полібензімідазоли, полібензоксазоли, поліоксадіазоли, поліхіноксаліни, полібензімідазопіррони (піррони), полікарбазоли, поліпіролідони, полікарборани, поліборазоли, арилфосфоровмісні полімери, арилметаловмісні полімери спіранові полімери, полімери з лінійно-конденсованими та з ангулярно-конденсованими структурами, спірооксетанові полімери, паркетні полімери зі структурою графіту, поліазопорфірини, полімери напівоксидів карбону, поліалазони, полісиліційоксиди тощо [7, 28, 110, 224]. За [110, 224] термічна стабільність високотермостійких полімерів зменшується в ряду гетероциклічних сполук: полібензімідазоли > полібензоксазоли > поліпіромеллітіміди (полііміди) > полібензімідазопіролони (піррони) > ароматичні поліаміди > поліоксадіазоли, а за [29, 271]: спряжені карбоцикли > драбинні структури > конденсовані гетероцикли > ізольовані гетероцикли > неспряжені карбоцикли.

Характерні представники класів цих полімерів є [7, 28, 80, 109, 110, 163, 210-212, 224, 245] (фізико-механічні властивості – за 293-298 К):

- поліетилен високої густини, отриманий за технологією низького тиску $[-CH_2-CH_2-]_n$ ($T_{te} = 208$ К; $T_g = 254$ К; $T_v = 397$ К; $T_s = 398-403$ К; $T_m = 411$ К; $T_{xp}^0 = 653$ К; $T_{xp}^{50} = 679$ К; $\rho = 950$ кг/м³; $\sigma_p = 25,5$ МПа; $\sigma_{зг} = 27$ МПа; $\sigma_c = 25$ МПа; $\epsilon_p = 525\%$; А (не руйнується); $E_{зг} = 0,66$ ГПа; $HВ = 50,6$ МПа; $C_p = 2,31$ кДж/(кг·К); $\alpha = 40 \cdot 10^{-5}$ К⁻¹);

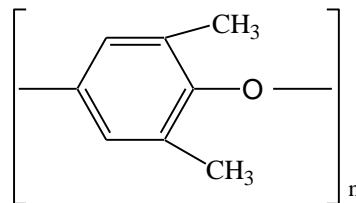
- політетрафлуоретилен $[-CF_2-CF_2-]_n$ ($T_s = 600$ К; $T_m = 600$ К; $T_{xp}^0 = 688$ К; $T_{xp}^{50} = 782$ К; $\sigma_p = 19,6-24,5$ МПа; $\sigma_{зг} = 12,3$ МПа; $E_c = 0,69$ ГПа; $E_{зг} = 0,46-0,83$ ГПа; $\epsilon_p = 400-500\%$; А = 98 кДж/м²; $C_p = 1,05$ кДж/(кг·К); $\lambda = 0,24$ Вт/(м·К); $T_{max} = 533$ К; $\alpha = 12,4 \cdot 10^{-5}$ К⁻¹);

- полі-*n*-ксилілен



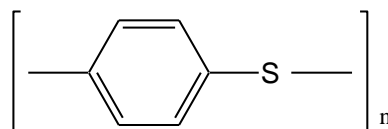
($T_g = 333-373$ К; $T_m = 553-673$ К; $T_{xp}^0 = 630$ К; $T_{xp}^{50} = 798$ К; $\rho = 1700-2000$ кг/м³; $\sigma_p = 40-79$ МПа; $\sigma_{зг} = 79-240$ МПа; $\sigma_c = 121-294$ МПа; $\alpha = (1,1-2,3) \cdot 10^{-5}$ К⁻¹);

- поліфеніленоксид



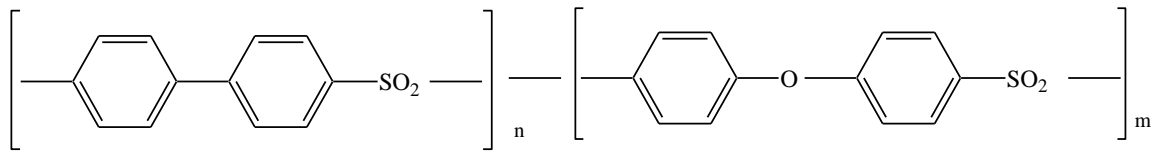
($T_s = 513$ К; $T_{xp}^{50} \geq 698$ К; $\rho = 1080$ кг/м³; $\sigma_p = 54-67$ МПа; $\sigma_{зг} = 82-96$ МПа; $\sigma_c = 109-113$ МПа; $\epsilon_p = 50-60\%$; А = 9,8 кДж/м²; $E_p = 2,41-2,63$ ГПа; $T_v = 423$ К);

- поліфеніленсульфід



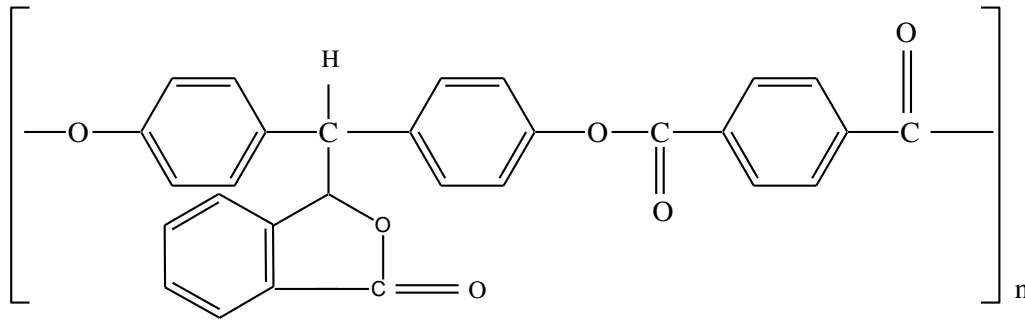
($T_s = 410$ К; $T_{xp}^{50} = 970$ К (на повітрі); 1243 К (в інертному середовищі); $\rho = 1340$ кг/м³; $\sigma_p = 75$ МПа; $\sigma_{зг} = 137$ МПа; $\sigma_c = 110$ МПа; $\epsilon_p = 3\%$; $E_{зг} = 4,14$ ГПа; $T_v = 410$ К);

- поліфеніленетерсульфон



($n > m$; $T_g = 558$ К; $T_v = 547$ К; $\rho = 1360$ кг/м³; $\sigma_p = 90$ МПа; $\sigma_c = 124$ МПа; $E_c = 2,72$ ГПа);

• ароматичний складний поліетер (поліарилат), наприклад загальної формули



(Ф-1: $T_g = 538$ К; $\rho = 1267$ кг/м³; $\sigma_p = 39$ МПа; $\sigma_{зг} = 49$ МПа; $E_p = 0,42$ ГПа; $A = 19$ кДж/м²); (ДВ-101: $T_g = 498$ К; $\rho = 1240$ кг/м³; $\sigma_p = 69$ МПа; $\sigma_{зг} = 82$ МПа; $E_{зг} = 1,75$ ГПа; $A = 34$ кДж/м²); поліарилати мають $T_{xp}^0 = 648-745$ К; $T_s = 403-773$ К;

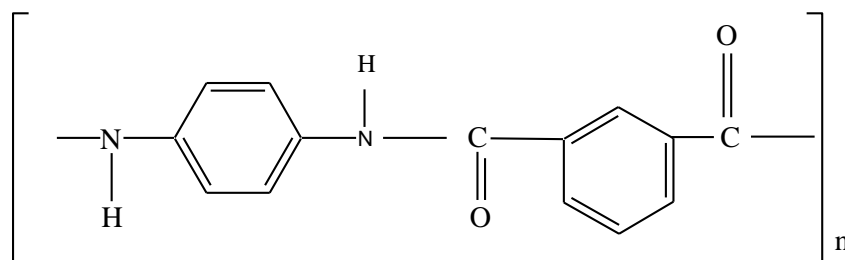
• ароматичні поліаміди мають такі властивості:

а) пресовані зразки ($T_{te} = 193-203$ К; $T_g = 383-788$ К; $T_v = 543-563$ К; $T_s = 455-813$ К; $\rho = 1330-1350$ кг/м³; $\sigma_p = 98,1-196$ МПа; $\sigma_{зг} = 127-294$ МПа; $\sigma_c = 206-233$ МПа; $\sigma_{зр} = 78-118$ МПа; $\varepsilon = 4-6,6\%$; $A = 20-147$ кДж/м²; $E_p = 2,94-3,14$ ГПа; $E_c = 2,94-3,24$ ГПа; $HV = 250-294$ МПа; $C_p = 1,27-1,42$ кДж/(кг·К); $\lambda = 0,19-0,27$ Вт/(м·К); $\alpha = 3,1-3,5 \cdot 10^{-5}$ К⁻¹);

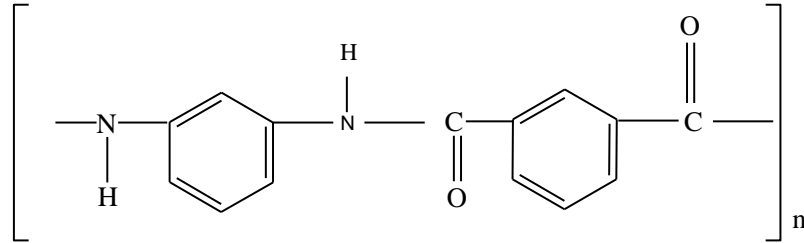
б) зразки, що отримані литтям ($\sigma_p = 166-201$ МПа; $\sigma_{зг} = 274-294$ МПа; $\sigma_c = 245-265$ МПа; $A = 120-245$ кДж/м²; $T_v = 553-573$ К;)

• ароматичні поліаміди, що найбільш придатні до переробки у виробі для вузлів тертя [7, 110, 224]

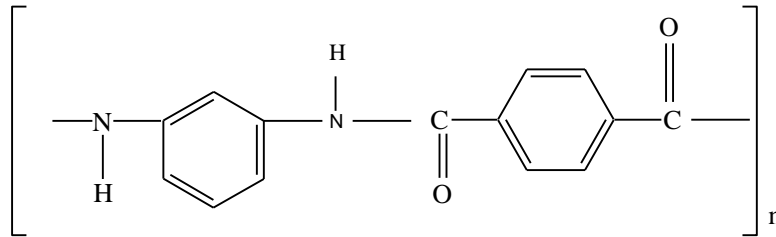
а) полі-*n*-феніленізофталамід ($T_{xp}^0 = 663$ К):



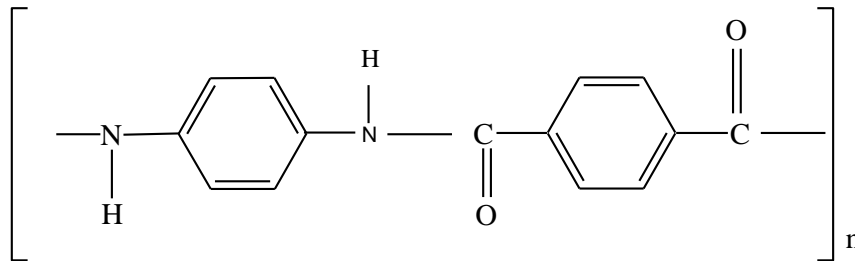
б) полі-*m*-феніленізофталамід ($T_{xp}^0 = 603 \text{ K}$; $T_g = 543 \text{ K}$):



в) полі-*m*-фенілентерефталамід ($T_{xp}^0 = 683 \text{ K}$):

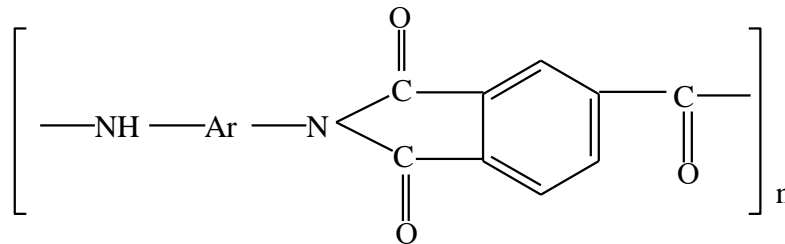


г) полі-*p*-фенілентерефталамід ($T_g = 793 \text{ K}$):



г) їх кополімери;

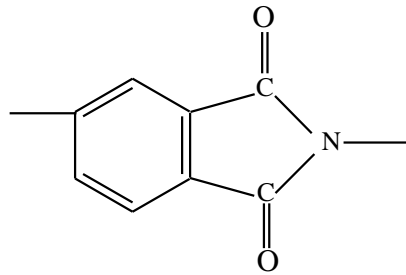
- ароматичний поліімідамід (поліамідоімід) (торлон)



($\sigma_p = 92-117 \text{ МПа}$; міцність під час зсуву $\sigma_{zc} = 11-13 \text{ МПа}$; $\sigma_{зг} = 161-188 \text{ МПа}$; $\epsilon_p = 2,5-7\%$; $E_{зг} = 3,55-4,81 \text{ ГПа}$;

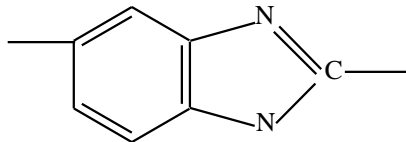
• ароматичні полііміди та інші гетероциклічні полімери; за класифікацією [28, 271] ароматичні поліаміди відносять до полімерів з конденсованими гетеро циклами в головному ланцюзі:

• імідний та бензольний цикли утворюють єдине бензімідне ядро [28]:

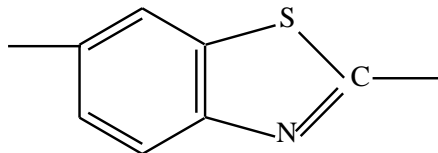


до цього ж класу гетероциклів відносять також [28]:

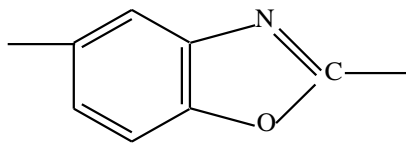
- бензімідазольне ядро



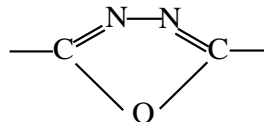
- бензтіазольне ядро



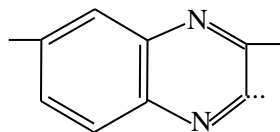
- бензоксазольне ядро



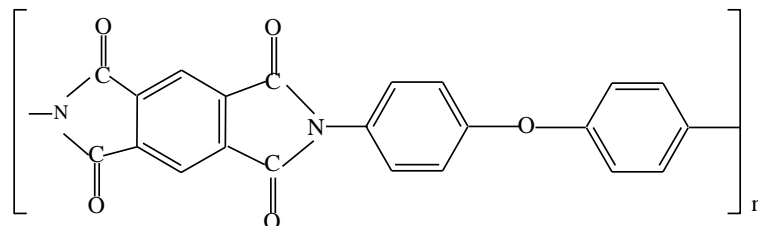
- оксадіазольне ядро



- хіноксалінове ядро



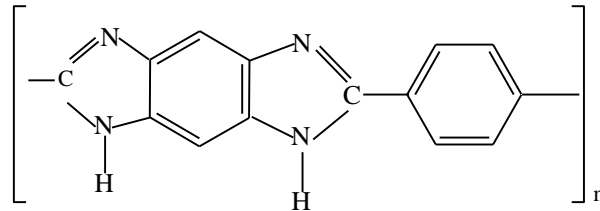
1. За [7, 28, 110] **полііміди**, яскравим представником яких, наприклад, є полі-(4,4'-дифенілоксидпіромеллітід):



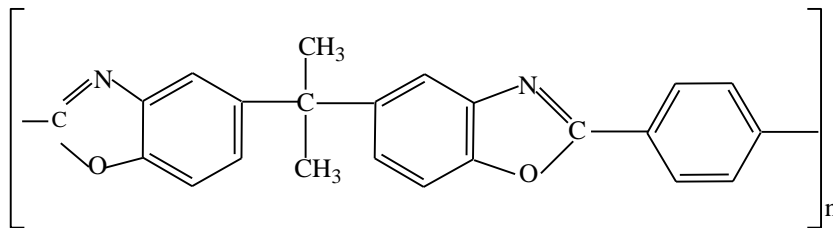
($T_g = 618 \text{ K}$; $T_s = 658 \text{ K}$; $T_{xp}^0 \geq 753 \text{ K}$), мають такі властивості: ; $\rho = 1290\text{-}1900 \text{ кг/м}^3$; $\sigma_p = 50\text{-}373 \text{ МПа}$; $\varepsilon_p = 1\text{-}160\%$; $E_p = 1,1\text{-}12,0 \text{ ГПа}$; $T_g =$

548 К; $T_s = 403-975$ К; $T_m = 630-1300$ К; $T_{xp}^0 = 453-975$ К; $T_{max} = 523-573$ К, з яких полімід ПМ-67 має такі властивості [5,17]: $\rho = 1375-1400$ кг/м³; $\sigma_p = 118-130$ МПа; $E_p = 3,5-4,5$ ГПа; $\varepsilon_p = 5-10$ %; $\alpha = 6 \cdot 10^{-5}$ К⁻¹.

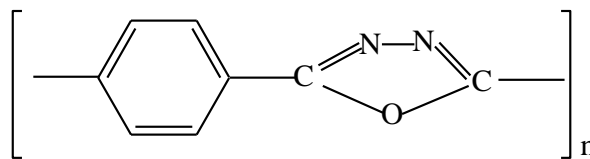
2. Полібензімідазоли мають $T_s = 563-873$ К; $T_{xp}^0 \geq 723-873$ К, наприклад ($T_{xp}^0 > 873$ К):



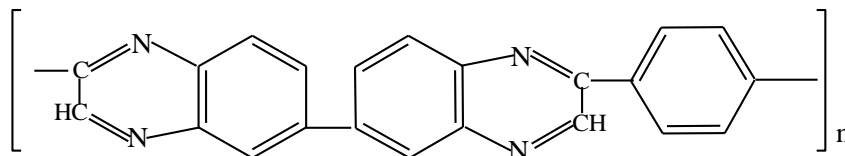
3. Полібензоксазоли, наприклад ($T_s = 673$ К; $T_{xp}^0 \geq 673$ К):



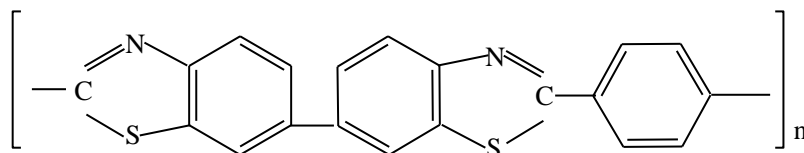
4. Поліоксадіазоли ($T_s = 623-725$ К; $T_{xp}^0 > 703-725$ К), наприклад полі-*n*-феніленоксадіазол ($T_s = 623$ К; $T_{xp}^0 \geq 703$ К):



5. Поліфенілхіноксаліни, наприклад ($T_s = 773$ К; $T_{xp}^0 > 773$ К):



6. Полібензтіазоли, наприклад ($T_s = 773$ К; $T_{xp}^0 > 773$ К):



2. Для досліджень використовували такі термостійкі полімери: політетрафлуоретилен (ПТФЕ) – фторопласт-4 з формою частинок волокнуватою, сферичною і у вигляді луски), ароматичний поліамід (АПА) – фенілон С-1; С-2; П; полімід (ПІ) ПМ-69; поліфенілхіноксалін (ПФХС); поліоксадіазол (ПОД); полібензоксазол

(ПБО), з яких готували вироби за хіміко-механоактиваційною (ХМА) технологією [183]. Властивості цих полімерів наведені у табл. 1.2.

Таблиця 1.2

Фізико-механічні властивості зразків ПТФЕ, ароматичного поліаміду фенілон і полііміду за кімнатних температур, отриманих методами пресування і прес-лиття [7, 13, 28, 50, 54, 81, 109, 110, 163, 165, 210-212, 223, 224, 245, 281]

Характеристика	ПТФЕ фторопласт-4	Ароматичний поліамід фенілон			Поліімід ПМ-69
		С-1	С-2	П	
Густина, кг/м ³	2150–2220	1330	1330	1330	1370–1420
Міцність (МПа):					
• під час розтягу	14–35	100	120	100-150	118–183
• під час згину	14–18	150	200	130-150	210–229
• під час стиску	10–12	220	220	210-230	210–220
Подовження під час розриву, %	250–500	5	6,6	4	4-7
Модуль пружності (МПа):					
• під час стиску	700–800	3200–3300	3000–3200	3000–3300	2060–2260
• під час згину	470–850	–	–	–	2414–4415
Питома ударна в'язкість, (кДж/м ²):					
• без надрізу	> 100	20	35	20	110
• з надрізом (за Ізодом)	–	–	–	–	5
Твердість НВ, МПа	30–40	180	220	180	200–270
Теплостійкість за Віка, К	373–383	548	563	543	–
Температура (К):					
• крижкості	< 4	193	–	–	–
• склування	153	543	543	543	470–630
• топлення	590	703	703	703	> 673
• розкладу	> 688	> 695	–	–	> 695
Коефіцієнти:					
• лінійного термічного розширення, ($\times 10^{-5}$) К ⁻¹	25	3,13	–	3,5	2,3–5
• теплопровідності, Вт/(м К)	0,24	0,28	0,25	0,18	0,3
• питомої теплоємності, кДж/(кг К)	1,05	1,43	1,34	1,4	1,12

Класифікація вуглецевих волокон дана за [210, 212]: LM – низькомодульні (низькоміцні); МТ – середньої міцності; НТ – високоміцні; НМ – високо модульні; ГЦ – на основі гідратцелюлозної; ПАН – на основі поліакрилонітрильної тканини; σ_B – міцність волокна під час розтягування; E_B – модуль пружності волокна під час розтягування; T_K – кінцева температура термообробки вуглецевих

тканин; γ – відносне подовження під час розриву; d – середній діаметр волокна.

1.2. Вибір матеріалів для дисперсної фази

Дисперсійні середовища з термостійких полімерів наповнювали:

- Вуглецево-волокнистими матеріалами (ВВМ) у вигляді тканини та волокна типу LM, НМ, МТ, НТ на основі ПАН, ГЦ, з кінцевою температурою термообробки $T_k = 720-3070$ К. Властивості досліджуваних ВВМ приведені в табл. 1.3.

- базальтовими волокнами, які отримані в Інституті проблем матеріалознавства імені І.М. Францевича НАНУ з мінералів Берестовецького родовища і мали такі характеристики: $\rho = 2700$ кг/м³; $\gamma = 1-4$ %; $d = 11$ мкм; $\sigma_b = 1,8-2,2$ ГПа; $E_b = 93-114$ ГПа.

- термічно розщепленим графітом (ТРГ), який отримували під час імпульсної, високотемпературної термообробки сполук вкорінення окисненого графіту за способом [202-204], та інтеркальованим FeCl₃ графітом, який отримували за технологією [39, 83, 84].

Таблиця 1.3

Властивості вуглецевих волокон, отриманих з тканин [106]

Вуглецева тканина	Вихідна органічна тканина	d , мкм	γ , %	σ_b , ГПа	E_b , ГПа	T_k , К	Тип волокна
УТ-4	ГЦ	14	8,0	0,2-0,5	10-30	723	LM
УТМ-8	ГЦ	10-12	4,5	0,5-0,6	30-50	1123	LM
ТГН-Т-850	ГЦ	12	4,5	0,2-0,3	20-40	1123	LM
Текарм-2	ГЦ	10	4,5	0,4-0,5	30-50	1123	LM
Урал ТР 3/2-15	ГЦ	10	4,5	0,3-0,5	30-50	1773	LM
Урал Т-15	ГЦ	4,5	2,0	1,5-1,7	70-80	1773	МТ
Урал Т-215	ГЦ	4,5	2,5	1,5-1,7	120-180	2423	МТ
ТГН-2м	ГЦ	8-9	1,2-1,3	0,45-0,50	30-50	2673	LM
УУТ-2	ГЦ	10	4,5	1,1-2,3	70-120	1123	МТ
ВМН-4	ПАН	6	1,0	2,0-2,5	240-300	2673	НМ
ЛУ-2	ПАН	6	0,8	2,2-2,5	200-280	2673	НТ
Грален	ГЦ	8,5	2,0	0,3-0,8	20-60	1973	LM

Також полімери наповнювали природними графітами різних марок, які відрізнялися вмістом золи, вологістю і тонкістю помолу (дисперсністю) (табл.1.4).

Таблиця 1.4

Зольність і параметри дискретного розподілу досліджених графітів Завальєвського родовища*

Графіт	Марка	Вміст золи, %	Вологість, %	Дискретний розподіл		
				тонкість мливу		
				залишок, мкм (%)	фракція, мкм	основна фракція, мкм (%)
Тигельний	ГТ-1	7,0	10	200(>75)	100-600	200(75)
Тигельний	ГТ-2	8,5	10	200(>70)	100-600	200(70)
Елементний	ГЕ-3	10,0	1	160(<10)	10-200	63(>45)
Елементний	ГЕ-4	14,0	1	160(<10)	10-200	63(>45)
Кристалічний ливарний	ГЛ-1 (КЛЗ)	13,0	1	160(<40)	30-400	100(>50)
Електро-вугільний	ЕУЗ-М	0,5	0,2	71(<5)	10-80	45(75-90)
Електро-вугільний	ЕУЗ-Е	5,0	0,2	160(<20)	30-400	65(60-90)
Спеціальний малозольний	ГСМ-1	0,1	0,2	200(>70)	100-600	200(>70)
Акумуляторний	ГАК-1	0,5	1	160(<50)	30-400	63(50-90)
Акумуляторний	ГАК-2	1,0	1	160(<50)	30-400	63(60-95)
Акумуляторний	ГАК-3	2,0	1	160(<50)	30-400	63(60-95)
Олівцевий	ГК-1	1,0	0,2	63(<0,5)	3-40	5-20
Олівцевий	ГК-2	3,0	0,2	63(<1,0)	3-40	5-20
Олівцевий	ГК-3	5,0	0,2	63(<1,0)	5-50	8-30
Колоїдний сухий	С-1	1,5	0,5	63(<0,5)	1-80	1-8
Колоїдний сухий	С-2	2,0	0,5	63(<0,5)	1-80	1-8
Колоїдний сухий	С-3	2,5	0,5	63(<0,5)	1-80	1-8

*за даними виробника

1.3. Технологія виготовлення зразків твердих колоїдних систем на основі політетрафлуоретилену

Попереднє подрібнення вуглецевих волокон довжиною 2-20 см проводилось 2-30 хв. в млинку з подовими ножами МРП-1 за швидкості їх обертання $n = 7000$ об./хв. (частота обертання ножа $116,67 \text{ с}^{-1}$, максимальна швидкість $75,14 \text{ м/с}$), окремі досліди виконані для $n = 1000-15000$ об./хв. Змішування протягом 5-30 хв. компонентів: порошку політетрафлуоретилену (ПТФЕ) і ВВ та дисульфиду молібдену, яке проводили на тому ж обладнанні, супроводжувалося

разом з тим додатковим подрібненням компонентів твердої колоїдної системи. У результаті технологічних операцій змішування [8, 9] у твердій колоїдній системі отримали вуглецеві волокна, що мали об'ємний (масовий) розподіл за гамма-законом за довжинами з параметрами $\lambda = 0,005-0,045 \text{ мкм}^{-1}$, $\theta = 1,0-2,55$, отриманих із вихідних вуглецевих волокон, розподілених за довжинами за тим же законом з параметрами розподілу $\lambda = 0,002-0,04 \text{ мкм}^{-1}$, $\theta = 0,5-2,5$, щільність ймовірностей розподілу в обох випадках $P_2(l) = (0,2-6,0) \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^{-1}$ при наборі довжин $l = 0-3500 \text{ мкм}$ з основною фракцією $l = 20-200 \text{ мкм}$ [8, 9] або мали розподіл Вейбулла в межах 20-1200 мкм (80-150 мкм основна фракція). Таким чином, отримували тверду колоїдну систему [6] за технологією [209], яку перетворювали у зразки за технологією переробки наповнених флуоропластів. Волокна в зразках були розташовані випадково в площині, що була направлена перпендикулярно до напрямку пресування. Вуглецеві волокна, які попередньо були подрібнені в МРП-1 (7000 об./хв.) до насипної маси $40-160 \text{ кг/м}^3$, піддавали тонкому помолу у кульковому млинку (КМ). Для цього дисперсію ВВ завантажували у камеру кульового млинка, робоча частина якої була виконана об'ємом $92,66 \text{ см}^3$ зі сталі 45 (НРС 45-48) діаметром $65,5 \pm 0,3 \text{ мм}$, висотою $27,5 \pm 0,2 \text{ мм}$. У камеру засипали 35 кульок із сталі ШХ-15 (НРС 60-64) діаметром $12,7 \pm 0,05 \text{ мм}$ (48 об. % заповнення робочої частини млинка). Число обертів млинка становило 20-30 та 125-175 за хвилину. Час випробувань від 5 до 1050 год., газове середовище – вологе повітря.

ВВ та тверді колоїдні системи з ПТФЕ були також піддані інтенсивній механічній обробці в дисмембаторі D-160 Z фірми «Alpine» (ФРН) (загальна кількість круглих штифтів на рухомому та нерухомому дисках – 316; діаметр диску – 0,16 м) зі швидкістю обертання робочого диску 3000-22500 об./хв. (частота обертання $83,3-375 \text{ с}^{-1}$), максимальною лінійною швидкістю на диску – 41,9-188,5 м/с, масовою швидкістю подачі волокна або шихти твердої колоїдної системи за 1 цикл – 3-16 кг/год., кількість циклів 1-5.

1.4. Технологія виготовлення зразків твердих колоїдних систем на основі ароматичного поліаміду

Смужки вуглецевої тканини $\sim 3 \times 3 \dots 5 \times 5$ см подрібнювали і змішували з порошком фенілону С-2 в дробарці з подовими ножами – млинку для розмелу проб МРП-1 – за 7000 об./хв. на протязі 5 хв. Вуглецеві волокна мали об'ємний (масовий) розподіл за довжинами від 20 до 1200 мкм за законом Вейбулла [197] з параметрами розподілу $\alpha = 250$ мкм, $\delta = 2,6$ при щільності імовірності розподілу $p(l) = 5,6 \cdot 10^{-6} - 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ мкм}^{-1}$ або за гамма-законом розподілу. Композицію сушили за температури 423 ± 10 К, засипали у прес-форму і пресували за тиску $p_0 = 50$ МПа, задавали нульовий тиск і нагрівали до температури 613 ± 2 К, витримували 5 хв. без тиску плюс 5 хв. за заданого тиску $p = 16-184$ МПа, охолоджували до температури 373 К під тиском p і розпресовували.

1.5. Технологія виготовлення зразків твердих колоїдних систем на основі ароматичного поліїміду

У першій серії дослідів змішування порошоків ароматичного поліїміду та дисперсій ВВ або графіту С-1 тривало 20 хв. в млинку МРП-1 при числі обертів робочих органів (ножів) 7000 за хвилину. У другій серії дослідів тверду колоїдну систему отримували шляхом змішування порошоків ароматичного поліїміду та ВВ або графітів різних марок в млинку МРП-1 на протязі 5 хв. при числі обертів робочих органів (ножів) 7000 за хвилину. Зразки з твердих колоїдних систем отримували шляхом сушки за температури 423 К на протязі 5 год. з наступним пресуванням брикету за тиску 20 МПа і нагріву без тиску до температури 613-618 К, після чого брикет в прес-формі утримувався 5 хв. без тиску плюс 5 хв. за тиску 20 МПа. Отриманий зразок разом з прес-формою охолоджувався до температури 363 ± 10 К.

1.6. Технологія отримання твердих мікропорошків вузької фракції

За технологією [8, 9], використовуючи ситовий класифікатор, отримували вихідні порошки TiC та Al₂O₃ для мікроаналізатора вузьких фракцій 50-63 та 40-50 мкм. Мікропорошки більш вузької фракції отримували із ситових порошків за такою технологією спочатку додавали до порошку желатини із содою, і надалі з водного розчину, шляхом осадження під час перемішування 2 хв., отримували вузькі фракції 40-60 мкм з порошку 50-63 мкм або 28-40 мкм – 40-50 мкм. Потім, змінюючи концентрацію желатини (в'язкість і густину розчину), таким же шляхом послідовно отримали вузькі фракції 28-40, 20-28, 14-20, 10-14 мкм. Методом центрифугування, змінюючи концентрацію желатини та число обертів центрифуги від 465 до 2500 об./хв., послідовно отримували більш мілкі фракції 7-10; 5-7; 3-5; 2-3; 1-2; 0-1 мкм [8, 9].

1.7. Хімічна та механічна активація вуглецевих волокон дисперсної фази твердих колоїдних систем

1.7.1. Хімічна активація вуглецевих волокон

А) На технологічній стадії їх отримання. Досліджували карбонізовані вуглецеві волокна, які були отримані з гідратцелюлозної (ГЦ) тканини із застосуванням попередньої обробки водним розчином суміші антипіренів Na₂V₄O₇·10H₂O + (NH₄)₂HPO₄ (1:1). Оброблену антипіренами ГЦ-тканину термооброблювали в природному газі CH₄ за температури 723 ± 20 К шляхом протягування через руркову піч «Гаммана» зі швидкістю 10 м/год. У підсумку отримували частково карбонізовану тканину УТ-4 з такими характеристиками [1, 7]: розривне навантаження (5 см смужки) тканини 100-160 Н/см (по основі) та 15-30 Н/см (по підтканню), вміст Карбону 60-70%, Бору 0,2%, Фосфору 0,5%, золи 1,5%; міцність волокна під час розриву 0,2-0,3 ГПа; модуль пружності волокна 3-4 ГПа, відносне подовження під час

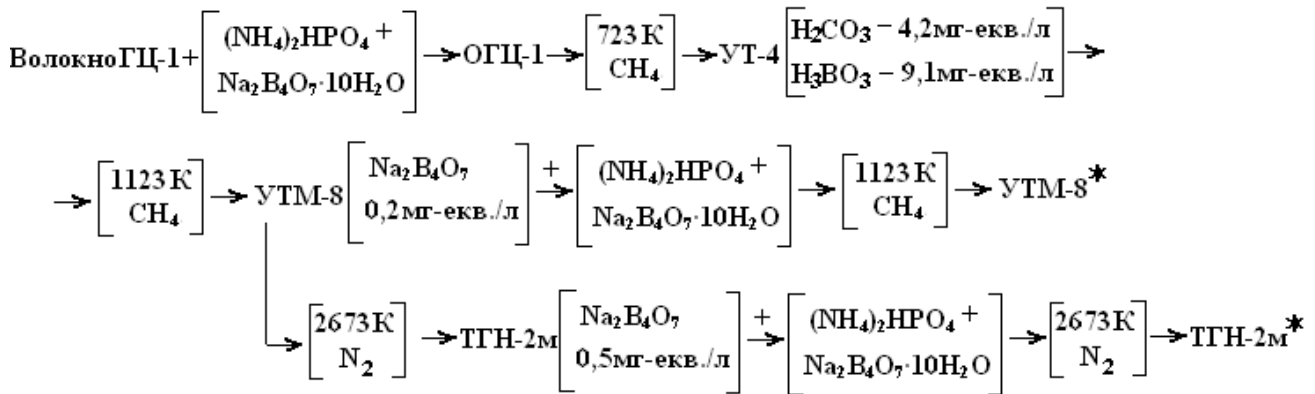
розриву 4,5-6,5%; діаметр волокна 11-14 мкм; коефіцієнт теплопровідності 0,08-0,09 Вт/(м·К). Подальшим відпалюванням тканини УТ-4 (без попереднього видалення сполук взаємодії Карбону з антипіренами) в атмосфері CH_4 за температури 1123 ± 50 К отримували карбонізовану тканину УТМ-8 з такими характеристиками [1, 7, 55]: розривне навантаження тканини 70-240 Н/см (за основою) та 20-100 Н/см (за підтканням), вміст Карбону 66-72 %; сполук Бору 3,0-3,6 %; сполук Фосфору 3,0-3,6 %; золи 21-26 %; міцність волокна під час розриву $\sigma_B = 0,5-0,6$ ГПа, модуль пружності волокна під час розтягування $E_B = 30-50$ ГПа, діаметр волокна $d = 10-12$ мкм, відносне подовження під час розриву $\gamma = 4,5\%$; коефіцієнт теплопровідності $\lambda = 0,08-0,12$ Вт/(м·К) (табл. 1.3).

Тканину УТМ-8 термооброблювали за $2673 \text{ К} \pm 50 \text{ К}$ в атмосфері сухого N_2 і отримували графітовану тканину ТГН-2м, яка мала такі характеристики [1, 7, 106]: розривне навантаження тканини 150-160 Н/см (за основою) та 25-35 Н/см (за підтканням), вміст Карбону 99,1-99,3 %; вміст Гідрогену 0,2-0,4%; вміст сполук Бору 0,4 %; вміст сполук Фосфору 0,002 %; вміст золи 0,45-0,55 %; міцність волокна під час розриву $\sigma_B = 0,45-0,50$ ГПа; модуль пружності волокна під час розтягу $E_B = 30-50$ ГПа, діаметр волокна $d = 8-9$ мкм, відносне подовження волокна під час розриву $\gamma = 1,2-1,3$ %; питома теплоємність волокна за н.ф.у. $C_p = 0,83-0,85$ кДж/(кг·К); коефіцієнт теплопровідності за н.ф.у. $\lambda = 0,14-0,16$ Вт/(м·К); густина волокна $\rho = 1350$ кг/м³; коефіцієнт лінійного термічного розширення волокна за нормального тиску у проміжку температур 293-1273 К $\alpha = (2,0-2,4) \cdot 10^{-6}$ К⁻¹; питомий електроопір $1 \cdot 10^{-2}$ Ом·мм²/м (табл. 1.3).

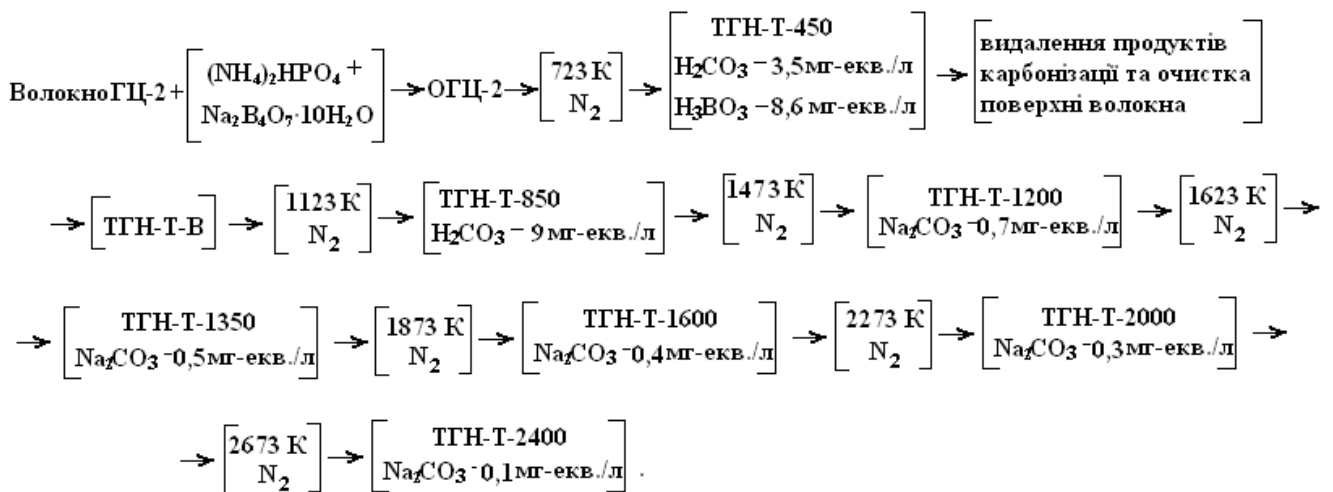
Б) На стадії після механічної активації. Дисперсії вуглецевих волокон (після подрібнення в МРП-1) обробляли водним розчином $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (1:1) з наступною термообробкою послідовно за температури 723 ± 10 К та 1123 ± 50 К в CH_4 . Отримували волокна УТМ-8*. Волокно УТМ-8 (після подрібнення в

МРП-1) обробляли водним розчином $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (1:1) і піддавали термічній обробці за температури $2673 \pm 50 \text{ K}$ у сухому N_2 . Отримували волокна ТГН-2м* і ТГН-Т.

Перша технологічна схема одержання вуглецевих волокон з ГЦ-волокнистих матеріалів [183]:



Друга технологічна схема одержання вуглецевих волокон з ГЦ-волокнистих матеріалів [183]:



1.7.2. Механічна активація вуглецевих волокон

Для попереднього подрібнення вуглецево-волокнистих матеріалів (ВВМ) у вигляді ниток, волокон, стрічок, тканин та повсті до фракції волокон 3,0-15,0 або 0,5-8,0 мм найбільш придатною виявлена модифікована молоткова дробарка КДУ-2,0 «Українка» з рухомими молотками, сепаруючим пристроєм у вигляді змінної ґратки з діаметром отворів 1,5-5,0 та 0,8-1,5 мм і вентилятором, який жене повітря через ґратки. Діаметр робочих органів 0,48 м, число

обертів 2700 за хвилину, частота обертання 45 с^{-1} , максимальна лінійна швидкість 67 м/с. Для більш тонкого і надтонкого подрібнення інгредієнтів і змішування твердих колоїдних систем застосовували дробарку з швидкообертливими подовими робочими ножами МРП-1 при 7000 об./хв.

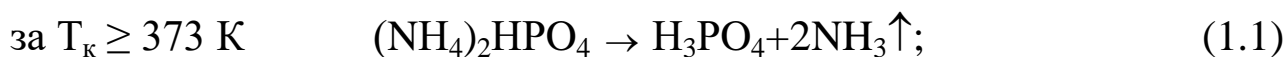
За першою технологією змішування порошок полімерів і волокон здійснювали в МРП-1 на протязі 3-30 хв., при цьому в тверду колоїдну систему вводили довгі (довжиною 0,6-6 мм) волокна, що були попередньо подрібнені в дробарці КДУ-2,0 «Українка». За другою технологією волокна (довжиною 0,6-6 мм), що були отримані після подрібнення в дробарці КДУ-2,0 «Українка» додатково 3-30 хв. (попередньо перед змішуванням твердої колоїдної системи) подрібнювали в МРП-1 до довжин 20-500 мкм, а потім змішували з порошком полімеру в МРП-1 впродовж 5 хв.

1.8. Перетворення та взаємодія антипіренів з вуглецем поверхні вуглецевих волокон

Розглянемо послідовність перетворення антипіренів $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ і $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, що нанесені на поверхню вихідного волокна ГЦ-1, у процесах термообробки ГЦ-волокна та вуглецевого волокна від 723 до 2673 К. Зі збільшенням температури вище 373 К $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ розкладається на ортофосфатну монокислоту та амоніак [12, 40, 94, 119, 138, 229, 256, 273, 277, 279, 206, 283].

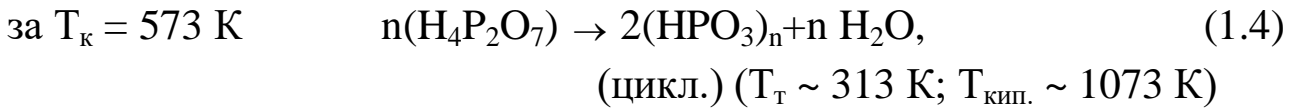
1.8.1. Процеси перетворення та взаємодії антипірену $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ з вуглецем

Процеси перетворення амоній гідрогенфосфату, який вводиться як антипірен та каталізатор карбонізації, можна узагальнити наступними схемами:



↑

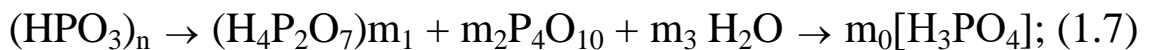
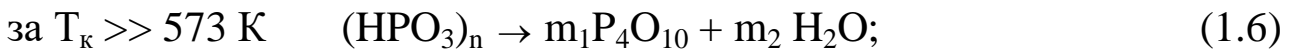
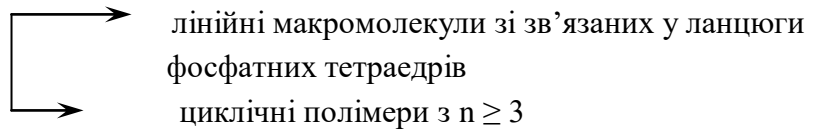
(температура топлення $T_{\text{т}} = 316 \text{ К}$)



де $n = 3-8$.



де $n_1 = 3-8$; $n_2 \leq 90$



агрегати молекул

$$(m_0 = 2 \cdot 10^5)$$

$$(T_T = 315,5 \text{ K})$$

Солі метафосфатних кислот теж існують у полімерній формі, в тому числі і фосфат бору $(\text{BPO}_4)_n$ ($T_T = 1723 \text{ K}$) у вигляді тривимірної сітки. Поліфосфатні і поліметафосфатні кислоти та їх солі утворюють на поверхні вуглецевих волокон фазу скла.

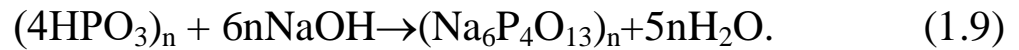
Під час гідратації циклічної $(\text{HPO}_3)_n$ утворюються, в першу чергу, полімери лінійної структури. У водних розчинах або під час контакту з вологою повітря P_4O_{10} інтенсивно поглинає воду:



а поліфосфатні та поліметафосфатні кислоти за кімнатної температури ступенями, повільно (місяцями) приєднують воду, перетворюючись у H_3PO_4 . Підтвердженням цього процесу є утворення на поверхні твердих колоїдних систем на основі ПТФЕ + 20% вуглецевого волокна УТМ-8, отриманого в присутності $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ за температури кінцевої термообробки $T_K = 1123 \text{ K}$ у середовищі CH_4 , крапель в'язкої, добре розчинної у воді, прозорої рідини під час зберігання їх $\sim 0,5-1,5$ роки у вологому приміщенні (рис. 1.1). під час зберігання на протязі 1,5 року на поверхні зразків спостерігалися краплі високов'язкої рідини розміром від 20×31 до $23 \times 64 \text{ мкм}^2$ (а) та від 15×20 до $30 \times 55 \text{ мкм}^2$ (б), а 0,5 року – від 14×16 до $21 \times 37 \text{ мкм}^2$ (в) та від 10×17 до $17 \times 22 \text{ мкм}^2$ (г). Якісні реакції цієї рідини з AgNO_3 ; $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$;

$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{HNO}_3$ та яєчним білком показали на йон $(\text{PO}_4)^{3-}$.

Фосфати теж повільно гідролізуються у воді чи вологій атмосфері. Враховуючи це, можна стверджувати, що у розчинах водяних витяжок із вуглецевих волокон буде відсутня вільна фосфатна кислота, тому під час титрування фосфати не виявляються, при цьому врахуємо і процес утворення поліфосфатів за схемою:



1.8.2. Процеси перетворення та взаємодії антипірену

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ з вуглецем

Процеси перетворення натрій тетраборату декагідрату, який вводиться як антипірен та каталізатор карбонізації, можна узагальнити за наступними схемами:

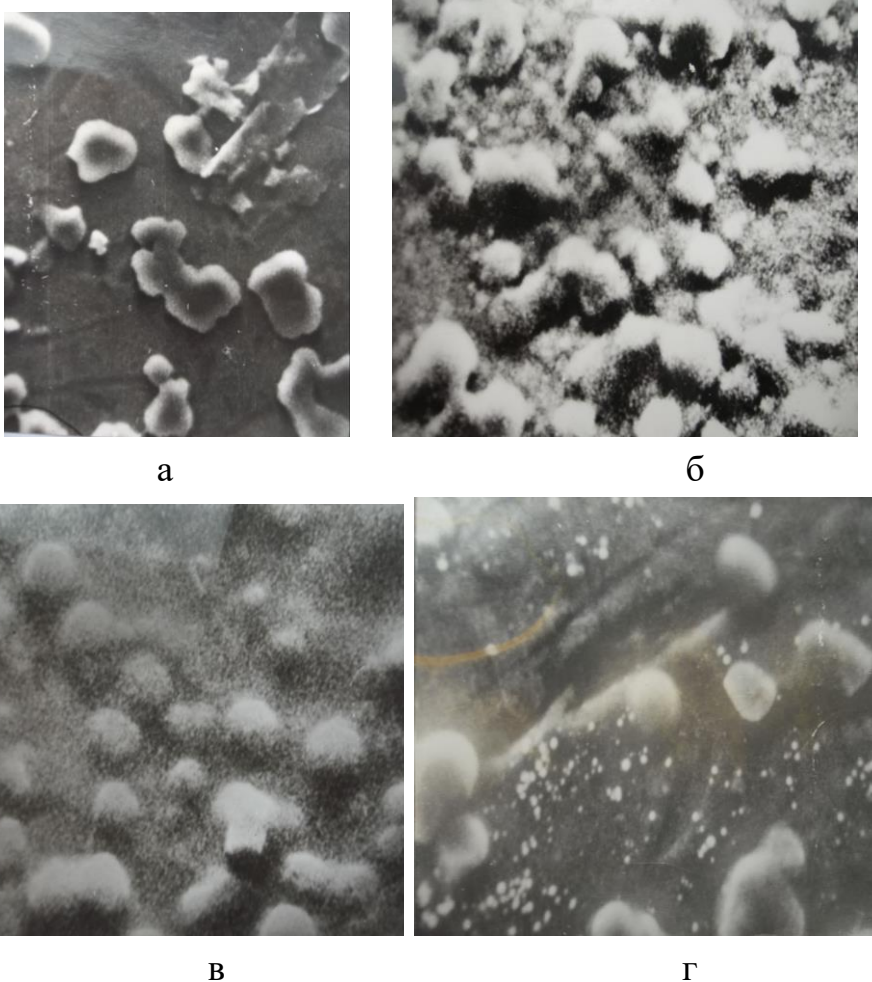
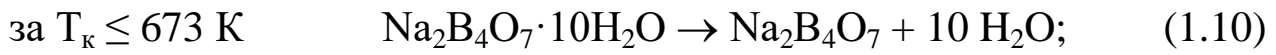
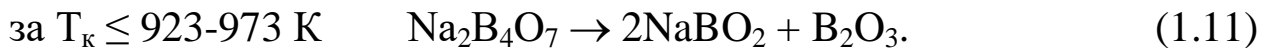


Рис. 1.1. Електронні мікросвітлини поверхні зразків твердої колоїдної системи на основі ПТФЕ + 20% ВВ (УТМ-8, $T_k = 1123 \text{ K}$) після зберігання їх $\sim 1,5$ (а, б) та $\sim 0,5$ (в, г) років у закритому приміщенні з вологою атмосферою: а) ($\times 425$); б) ($\times 400$); в) ($\times 630$); г) ($\times 790$).

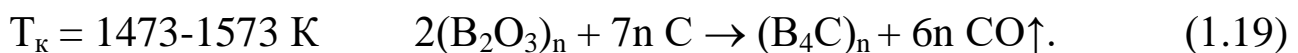
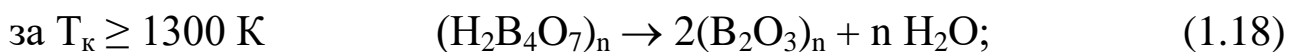
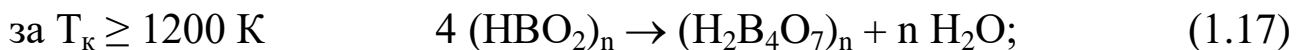
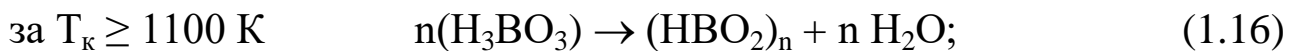
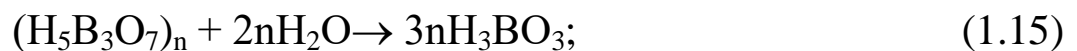
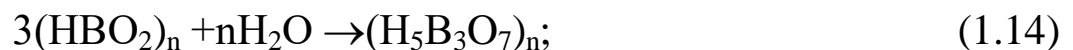


($T_{\text{т}} = 1014 \text{ К}$;

температура розкладу $T_{\text{р}} = 1848 \text{ К}$)

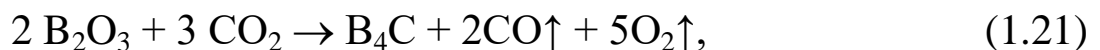


Так як температура м'якшення аморфного скла $(\text{B}_2\text{O}_3)_n$ $T_{\text{м}} \sim 873 \text{ К}$; температура топлення кристалів B_2O_3 $T_{\text{т}} \sim 567 \text{ К}$, 573 К , 723 К та 738 К ; температура кипіння B_2O_3 $T_{\text{кип.}} = 2133 \text{ К}$ та 2523 К , то, під час термообробки за $T_{\text{к}} \geq 723 \text{ К}$ ГЦ-волокна з просоченням натрій тетраборатом, B_2O_3 буде знаходитися у стопленому стані, то під час охолодження буде утворювати фазу скла. B_2O_3 під час взаємодії з H_2O або вологою атмосфери утворює різні поліметаборні кислоти і, під час подальшого приєднання води, буде утворювати поліортоборну кислоту з виділенням $76,5 \text{ кДж}$ енергії у формі тепла:



(кристалічна
фаза)

Бор відновлює за високих температур дуже стійкі оксиди P_4O_{10} та CO_2 (після розкладу кисневих комплексів):



і саме тому B_2O_3 за надвисоких температур не відновлюється вуглецем за можливою реакцією:



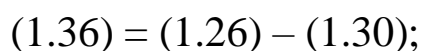
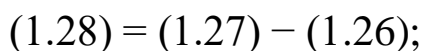
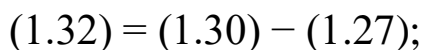
За $T_{\text{к}} = 2573\text{-}2773 \text{ К}$ реакція (1.21), проходить майже з повним виходом. Оскільки температури кипіння $T_{\text{кип.}}(\text{B}_2\text{O}_3) = 2133 \text{ К}$, $T_{\text{кип.}}(\text{NaBO}_2) = 1707 \text{ К}$, то NaBO_2 частково випаровується за високих

температур (1500-1700 К) і не накопичується з підвищенням температури (аналогічно і V_2O_3 за $T > 2140-2200$ К).

Таким чином, антипірени (захисники інтенсивної оксидації) і каталізатори карбонізації органічних волокон та карбонізації і графітації вуглецевих волокон $(NH_4)_2HPO_4$ і $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ складним чином взаємодіють із поверхнею вуглецевого волокна з утворенням термотривких сполук.

1.9. Взаємодія кисню з вуглецем поверхні вуглецевих волокон

Ненасиченість крайових атомів та атомних і молекулярних угруповань Карбону приводить до взаємодії з іншими атомами (переважно О; Н) з утворенням груп [283]. Взаємодія кисню з вуглецем волокон ймовірно відбувається з утворенням простих і складних оксидів Карбону(II) і (IV). Утворення простих оксидів Карбону веде до газових продуктів [(1.23)-(1.34)] (табл. 1.5). Можливі реакції (1.35)-(1.38). Більшість реакцій (1.23) (1.26), (1.28), (1.30)-(1.34) – екзотермічні, реакції (1.27) і (1.29) – ендотермічні. Швидкість реакції (1.23) на 5-8 порядків перевищує швидкості інших реакцій (1.24)-(1.34). Реакція (1.30) протікає дуже повільно. Згідно [283], розпад H_2 , O_2 , H_2O на атоми (а води на H^+ і OH^-) за $T_k < 1500$ К практично не відбувається, тоді реакції (1.23)-(1.38) до цих температур можна розглядати як молекулярні. Структура рівноваги продуктів реакцій буде визначатися процесами вторинних реакцій. У механізмі перетворень простих сумішей $C - CO - CO_2 - H_2O - CH_4$ необхідно зважити на те, що кисень витрачається лише на утворення CO та (або) CO_2 . Звідси можливі такі прості вторинні реакції C_s із H_2O , H_2 , CO_2 : (1.26), (1.27), (1.29), (1.30), (1.38) та інші (1.28), (1.32), (1.35), (1.36), при цьому лише реакції (1.26), (1.27), (1.30) є незалежними [283], а решта залежать від цих незалежних реакцій:



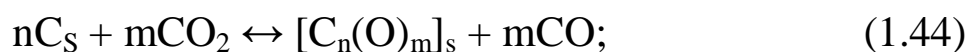
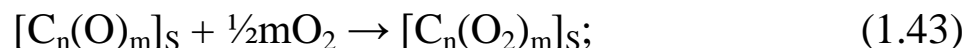
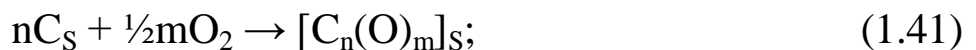
$$(1.35) = (1.26) + (1.30) - 2 (1.27).$$

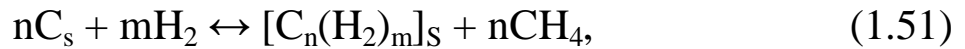
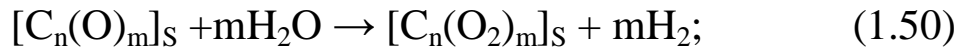
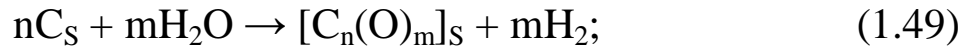
Таблиця 1.5

Тепловий ефект за $p = \text{const}$ (ΔH^0_{298}), константи рівноваги (K^0_p) і відносна швидкість (W) простих хімічних реакцій взаємодії кисню з вуглецем [283]

Реакція	ΔH^0_{298} , кДж	$\lg K^0_p$		W	№ форм.
		1073 К	1573 К		
$C_S + O_2 \rightarrow CO_2$	-406,4	17,26	13,18	$1 \cdot 10^5$	(1.23)
$C_S + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$	-246,4	18,15	16,65	-	(1.24)
$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$	-567,3	14,38	9,70	-	(1.25)
$C_S + CO_2 \rightarrow 2CO$	-160,9	0,88	3,48	1,0	(1.26)
$C_S + H_2O \rightarrow CO + H_2$	+118,9	0,90	1,0	3,0	(1.27)
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	-42,4	0,02	-0,48	-	(1.28)
$C_S + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$	+16,3	0,92	2,52	-	(1.29)
$C_S + 2H_2 \rightarrow CH_4$	-83,8	-1,35	-2,74	$3 \cdot 10^{-3}$	(1.30)
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	-715	40	30	-	(1.31)
$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	-206,7	-2,23	-5,74	-	(1.32)
$2CO_2 + 2H_2 \rightarrow CH_4 + CO_2$	-248,4	-2,21	-6,22	-	(1.33)
$O_2 + 2H_2 \rightarrow 2H_2O$	-482,2	-15,66	-15,35	-	(1.34)
$CO_2 + 4 H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-	-	-	-	(1.35)
$CH_4 + CO_2 \rightarrow CO + 2H_2$	-	-	-	-	(1.36)
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	-	-	-	-	(1.37)
$C_S + 3H_2 \rightarrow C_2H_6, C_3H_8, \dots$	-	-	-	-	(1.38)

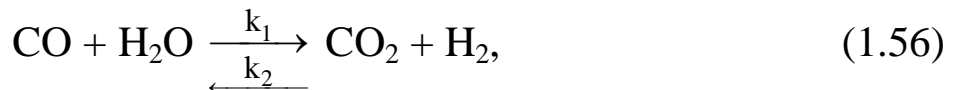
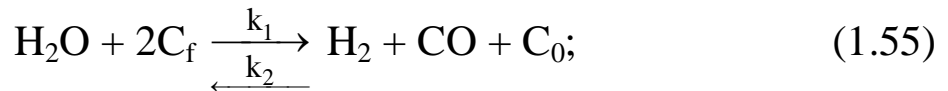
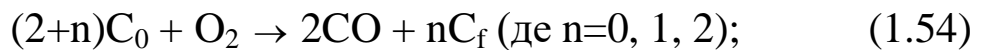
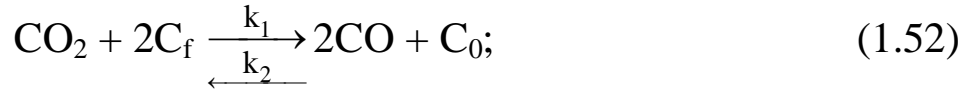
Враховуючи дані [283] та табл. 1.5, утворення та розклад поверхневих складних комплексів на активних центрах поверхонь вуглецевих волокон C_S можна представити такими рівняннями:





де $n > m$.

За [256], використовуючи [40], запишемо:



де C_0 – зайняті активні центри на поверхні вуглецевих волокон;

C_f – вакантні активні центри на поверхні вуглецевих волокон.

Некаталітичну оксидацію поверхні вуглецевих волокон можна звести до схеми реакції:



а каталітичну оксидацію до взаємодій поверхні вуглецевих волокон з O_2 , CO_2 , H_2O : $C_S + O_2$; $C_S + CO_2$; $C_S + H_2O$.

H_2O каталізує реакції (1.23) та (1.39). Якщо поверхня частково карбонізованих, карбонізованих та графітованих волокон сильно дефектна (а поверхня вуглецевих волокон є такою за технологією одержання та інтенсивним дробленням у високообертівому пристрої МРП-1; дисмембраторі, дезинтеграторі), то можливе утворення комплексів $[C_3(O)_2]_S$.

Поверхневі оксиди Карбону є стійкими твердими комплексами, які руйнуються під час нагріву в певній ділянці температур із утворенням H_2 , CH_4 , H_2O , CO , CO_2 та визначеної суміші CO/CO_2 . Молярне співвідношення CO/CO_2 не є сталим за різних температур і тисків, що пояснюється протіканням вторинних реакцій під час руйнування комплексів [277].

Так, за даними термогравіметричного аналізу [138, 277] в інертному середовищі для чотирьох вуглецевих волокон VYB, які містили більше 90% Карбону, знайдено, що процес втрати маси починається за 825-845 К і максимальна втрата маси спостерігається за 1140-1150 К [138]. Особливість цих досліджень полягає в тому, що зразки були нормалізовані за 823 К (виключено вплив вологості зразків) і було забезпечено неперервне видалення газів із реакційної зони волокон, що значно обмежило вторинні реакції. Втрати маси автор [277] пояснив розкладом поверхневих оксидів Карбону. За кривою розподілу Гавса для залежності першої похідної втрати маси від температури (разом із даними газового аналізу [277]) видно, що спостерігається незалежний вихід для оксидів Карбону CO і CO₂ у різних температурних ділянках (молярне співвідношення CO/CO₂ тут становило 1,64). За відсутності видалення газів процес розкладу кисневих комплексів та взаємодії C, O₂, CO₂, H₂O у поверхневих шарах вуглецевих волокон є складним. У приповерхневому шарі вуглецевих волокон під час розкладу кисневих та інших комплексів можливі вторинні реакції взаємодії кінцевих продуктів розкладу: CO₂, H₂, H₂O між собою та з C_S із утворенням CH₄, CH₃OH, HCOOH, CO і H₂O; CO і H₂ з утворенням C_nH_{2n+1}OH та CO, H₂ і C_nH_{2n} із утворенням C_nH_{2n+1}CHO [283].

Первинний акт окиснення C_S (до 873 К) зводиться до адсорбції молекул на поверхні, закріплення їх на дефектах або краях кристалітів та хімічної взаємодії з карбоном із утворенням кисневих комплексів. Активні центри карбону вибірково хемосорбують H₂, H₂O, CO₂, CO. За даними [277] активні центри, які сорбують H₂O, займають ~ 2 % поверхні графіту, а (CO₂ + CO) ~0,5%. Під час термомеханічної дії на поверхнях вуглецевих волокон постійно утворюються активні центри і кожний атом Карбону потенційно придатний до реакції оксидації та утворення кисневих комплексів. Під час подрібнення вуглецевих волокон, механічній активації або терті та зношуванні в оксидаційному середовищі число приєднаних молекул значно зростає в порівнянні з їх числом у статичних умовах.

Механізм взаємодії C_s із O_2 і CO_2 можна представити за механізмом утворення пар Френкеля [12]. Активовані (внаслідок термічної або термомеханічної дії) атоми Карбону C_i^* , які є рухливі вже за 293 К, витискують із вузлів правдиво кристалічної або турбостратної квазікристалічної ґратки неактивовані атоми Карбону C_s у міжвузловій позиції C_i . Атоми C_i захоплюються пастками, утворюючи комплекси типу $C_i^*C_s$, $C_i^*O_i$, $C_i^*O_iV_2$ та інші, (де O_i – атом Оксигену в міжвузлових місцях правдиво кристалічної або турбостратної квазікристалічної ґратки, а V_2 – дивакансія).

У [273] показано вплив C_i на утворення кисневих донорів в інтервалах температур 573-773 К, 873-1173 К і преципітації Оксигену за 973-1373 К. Ймовірно, що зі збільшенням C_i прискорюється преципітація Оксигену. Під час цього виникають значні пружні напруження на межі розділу преципітат-матриця, що приводить навіть до локальної пластичної деформації матриці навколо преципітату [279]. Можна допустити, що поруч із преципітацією Оксигену проходить процес утворення комплексів типу $[C_mO_n]$, з яких самими простими будуть комплекси типу $[C_2(O)]$, $[C(O)]$, $[C(O)_2]$. Комплекси C_sO_i перетворюються у C_iO_i і далі $[C(O)_m]$, $[C_n(O)_m]$. Підтвердженням цьому є оцінка енергії зв'язку комплексів $[C(O)]$ та $[C(O_i)]$ і $[C(O_i)_2]$: $E[C_s(O)] = 1,1$ еВ [273]; $E[C_s(O_i)] = 0,8$ еВ; $E[C_s(O_i)_2] = 1,0$ еВ. Енергія зв'язку цих комплексів збігається з ентальпією утворення молекул $[CO]$ [12].

1.10. Методи досліджень

1.10.1. Дослідження фізико-механічних властивостей

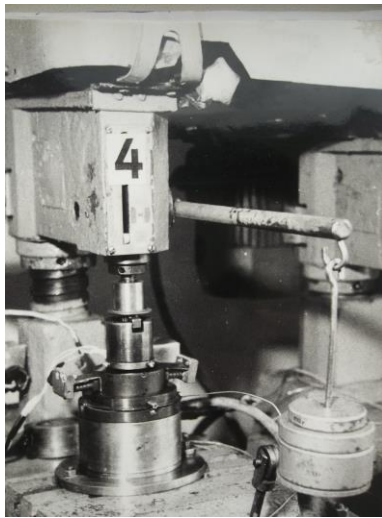
Мікротвердість полімерних зразків визначали за Роквеллом за попереднього підтиску 100 Н і загальному навантаженні 600 Н (кулька діаметром 1,13 мм). Мікротвердість металевих зразків визначали на приладі ПМТ-3. Твердість НВ полімерних зразків визначали за Бринеллем за методом втискування сталльної кульки на твердомірі ТШСП за попереднього підтиску 100 Н і загальному навантаженні 600 Н на кульку. Міцність під час розтягування (σ_p)

оцінювали на зразках у вигляді кілець діаметром 50×40 мм і висотою 10 мм. Міцність на згин (σ_3) оцінювали на зразках розміром $50 \times 6 \times 1,5$ мм на робочій базі 42 мм. Міцність під час стиску (σ_c) оцінювали на зразках діаметром 10 мм і висотою 15 мм. Відносне подовження під час розтягування (ϵ) визначали на кільцевих зразках діаметрами $d = 50 \times 40$ мм і висотою $h = 10$ мм за допомогою жорстких напівдисків. Механічні випробування проводили на машині «Інстрон» із швидкістю руху повзуна 0,25 см/хв. Питому ударну в'язкість (A) визначали на стержнях діаметром $d = 15$ мм і довжиною $h = 80$ мм під час випробувань за методом Шарпі на ударному копрі КМ-0,4 та на зразках у вигляді пальчиків діаметром 10 мм і висотою 60 мм на копрі Каста. Теплостійкість визначали на зразках діаметром 5 мм і висотою 10 мм при питомому навантаженні 0,49 МПа за методом Віка [106]. Похибка вимірювання коливалася в межах 5-15 % для міцностей і 10-15% для модуля пружності і питомої ударної в'язкості. Перед випробуванням зразки кондиціонували 24 год. за температури 296 ± 1 К та відносної вологості $65 \pm 2\%$. Дослідження проводили за температури 296 ± 1 К.

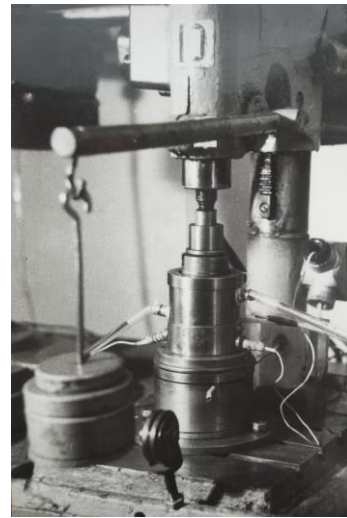
Динамічний модуль пружності (E^*) і тангенс кута механічних втрат ($\operatorname{tg} \delta^*$) зразків одержаної твердої колоїдної системи вимірювали резонансним методом на приладі «язикового типу» [75] в проміжку температур 293-423 К (температуру підтримували в межах $\pm 0,3$ К).

1.10.2. Трибологічні випробування зразків твердих колоїдних систем

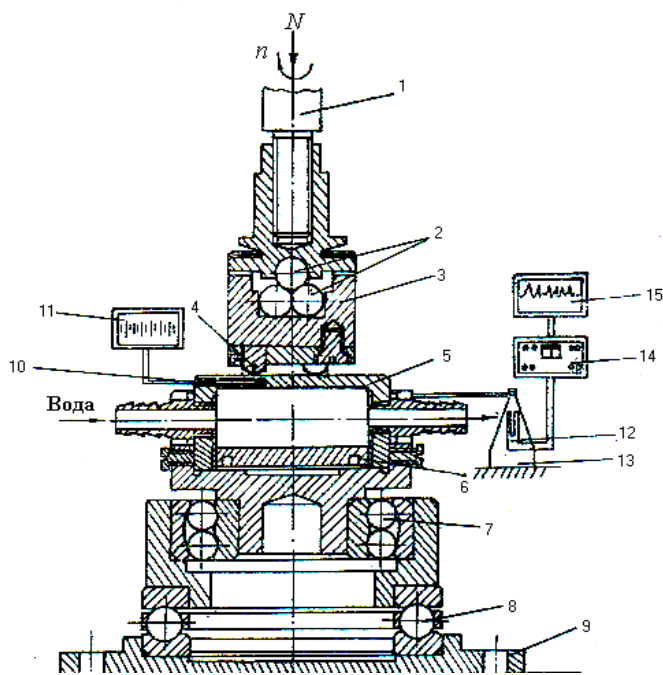
Лабораторні дослідження основних закономірностей тертя і зношування поверхонь зразків під час контакту зі стальними поверхнями проводили на модифікованому трипальчиковому трибометрі тертя ХТІ-85М (рис. 1.2) [56, 183].



а



б



в

Рис. 1.2. Загальний вигляд (а, б) та схема (в) робочої частини ХТІ-85М: 1 – шпиндель; 2 – чотири кульова верхня опора – піраміда; 3 – стакан; 4 – зразки; 5 – контртіло; 6 – підставка; 7 – вальниця кочення радіально-упорна (дворядна, самоустановна); 8 – вальниця кочення упорна; 9 – стовба; 10 – термопара ХК; 11 – потенціометр КСП-4 для запису показань термопари (10); 12 – тензодавач; 13

– тензобалка; 14 – підсилювач 8АНЧ-7М; 15 – потенціометр КСП-4 для запису сигналу тензодавача (12).

Регулювання швидкості ковзання проводили за допомогою двигуна постійного струму від $0,02 \pm 0,05$ до $10 \pm 0,05$ м/с. Постійне навантаження на зразки здійснювали через систему важелів. Програмоване змінне навантаження здійснювалося за допомогою рейтерної системи важелів типу аналітичних терезів. Відведення тепла тертя здійснювалося за допомогою протічної води через порожнину

контртіла. Випробування за високих температур проводили за допомогою нагріву контртіла від подових і бокових нагрівачів. Підвищення температури із заданою швидкістю здійснювалося за допомогою редуктора і ЛАТРа. Всі деталі трибометра, що контактують з хімічно-активними рідинами, були виконані з нержавіючої сталі. Контртіла були виконані із суцільним діаметром $60 \pm 0,15$ мм і товщиною $10 \pm 0,15$ мм, або порожнистим діаметром $60 \pm 0,15$ мм, висотою $35 \pm 0,2$ мм і товщиною робочої частини $5 \pm 0,2$ мм. Конструктивно державка виконувалася таким чином, що кільця під зразки були змінними з гніздами під три пальчики. Конструкція вузла тертя дозволила вимірювати лінійний знос без розбирання державки з кільцем і зразками і порушення контакту. Вимірювання діаметру плями зносу (точність вимірювання $0,005$ мм) проводили за допомогою окуляра МПВ-2, а лінійних розмірів – на вертикальному оптиметрі (точність вимірювання $0,001$ мм).

Використовували такі види фрикційного контакту (рис. 1.3) [210]: I торець пальчика – площина контртіла (1, 3); II – сферична кінцівка пальчика – площина контртіла (2); III торець втулки – площина контртіла (4, 5); IV сферична кінцівка втулки – площина контртіла (6).

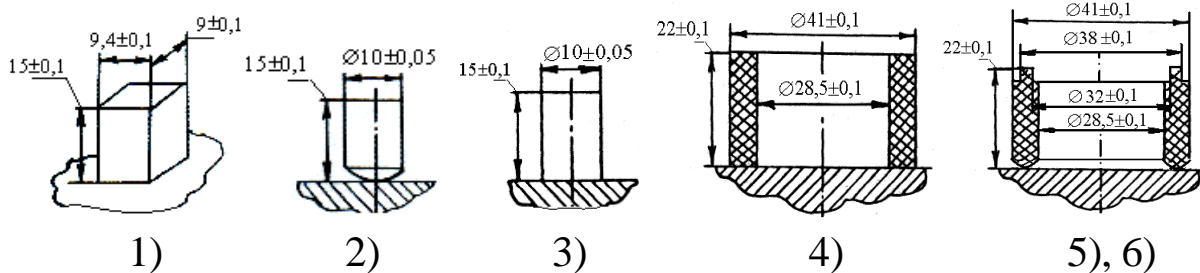


Рис. 1.3. Форма зразків і контакту при фрикційних випробуваннях

Схему випробувань на трибометрі будемо позначати так: {I-1}, де I – вид фрикційного контакту, 1 – форма зразка. З метою відтворення вихідного контакту, зниження контактного удару і полегшеного вимірювання зносу зразки за схемою {II-2} виконувалися циліндричними з кінцівкою у вигляді напівсфери з радіусом $r = 6,35$ мм. Час (шлях тертя) випробувань вибирали таким чином, щоб результат

вимірювань зносу перевищував похибку вимірювання в 10-15 разів. За схемою {II-2} проведено випробування за нормального навантаження на один зразок $N_i = 100$ Н, швидкості ковзання $v = 1,15$ м/с та температури $T = 373$ К. Дослідження під час тертя без мащення проведені за умов: $N_i = 100$ Н, $v = 0,42$ м/с, $T_3 = 373 \pm 2$ К по сталі 45 (НВ $4,6 \pm 0,2$ ГПа; $R_{a0} = 0,3 \pm 0,05$ мкм).

Розрахункові формули трибологічних випробувань зразків:

1. Безрозмірна лінійна інтенсивність зношування:

$$I = \frac{\Delta h}{S}, \quad (1.58)$$

де Δh – зношений шар матеріалу, мм; S – шлях тертя, м.

2. Для оцінки зносу зразків були вибрані: критерій, запропонований Левісом і визначений ним як питома швидкість зношування, а Ланкастером як чинник зношування або енергетична інтенсивність зношування:

$$I = \frac{\Delta h}{\rho v \tau} = \frac{\Delta V}{N \cdot S}, \quad (1.59)$$

де ΔV – зношений об'єм, мм³; N – нормальна навантага, Н;

S – шлях тертя, м; Δh – висота зношеної поверхні зразка, мм;

ρ – питома навантаження (нормальний тиск) на зразок, Н/мм² (МПа);

v – швидкість ковзання, м/с; τ – час випробувань, с.

3. Шлях тертя розраховували за формулою:

$$S = K \cdot \Delta A; \quad (1.60)$$

$$\Delta A = A_k - A_n, \quad (1.61)$$

де K – коефіцієнт перерахунку;

A_n – показник на спідометрі до дослідження;

A_k – показник на спідометрі після дослідження.

$$K = \frac{2\pi R_{tp} n}{\Delta A_T} \quad (1.62)$$

де R_{tp} – радіус тертя, мм;

ΔA_T – показники при таруванні на 1 км показників шкали;

n – число обертань шпинделя.

4. Розрахунок коефіцієнту тертя проводили за наступними формулами:

$$\mu = \frac{F_{\text{mp}}}{N} = \frac{L \cdot f}{R_{\text{mp}} \cdot N} \quad (1.63)$$

де F_{mp} – сила тертя, МПа; N – нормальне навантаження, Н;

R_{mp} – радіус тертя, мм; f – зусилля, що вигинає тензопаличку, МПа;

L – плече моменту $M_L = f L$, мм.

5. Питомий знос визначали за формулою:

$$I_N = \frac{\Delta V_i}{N_i} = \frac{\Delta V}{N} \cdot [\text{мм}^3/\text{Н}] \quad (1.64)$$

1.10.3. Термічний мас-спектральний аналіз

Методика дослідження. Мас-спектри вихідних і активованих ВВ знімали за допомогою модифікованих спектрометрів МХ-7301 і МХ-7303. Спектрометри мали такі параметри: максимальний робочий тиск в області джерел йонів 10^{-12} Па; діапазон змін за масовими числами 1-400; здатність до розв'язання на рівні 50% від інтенсивності ліній мас-спектра 1 а.е.м.; чутливість за аргоном не менше 10^{-3} А/Па; межа чутливості за аргоном не більше 10^{-8} Па; накладання показань під час запису мас-спектрів не більше $\pm 2,5\%$; похибка індикації масового числа в діапазоні масових чисел від 2 до 200 не більше – 5 а.о.м.; енергія йонізуючих електронів 100 еВ; швидкість електрону $5,9 \cdot 10^6$ м/с; час взаємодії електрона з молекулою складав $4 \cdot 10^{-17}$ с. До спектрометрів були розроблені спеціальні вакуум-комутації системи напуску і система вузла тертя. Система напуску газів складалася із системи вентилів напуску, надвакуумних вентилів, високовакуумних пасток і проміжних об'ємів. Спектрометр МХ-7303 дозволяв знімати мас-спектри без мас 1 (Н) і 2 (Н₂). У камері для аналізу досягали вакууму: за відсутності натікання газів 10^{-8} Па; під час натікання – $1,5 \cdot 10^{-7}$ мм. рт. ст., за температури 293 К; $2 \cdot 10^{-6}$ Па за температури 473 К; $6 \cdot 10^{-6}$ Па за температури 623 К; $2 \cdot 10^{-5}$ Па за температури 893 К;

$6 \cdot 10^{-4}$ Па за температури 1073 К; $2 \cdot 10^{-3}$ Па за температури 1273 К. Спектри знімали в інтервалі температур 323-1073 К (для твердих мастил 323–1273 К) записували фон камери (залишковий спектр). Реєстрація і обробка мас-спектрів проводилася з використанням системи обробки даних Д-50 на базі ЕОМ «Нова 2010». Результати представлялися в системі координат

$$J = f\left(\frac{m}{e}\right); \quad \frac{J_i}{\sum J_i} = f\left(\frac{m}{e}\right). \quad (1.65)$$

Носіями зразків були корундовий тигель і кварцева колба, які очищалися від залишків попереднього зразка наждачною шкуркою та етиловим спиртом. Обезгажування колби з тиглем проводили впродовж 1 години за температури 973 К і 1 години за заданої температури. Наважка визначалася на аналітичних терезах АДВ-200 М з точністю до 0,0001 г. Зразок в тиглі (після приєднання до проміжного об'єму) витримували 10 хв. за заданої температури, відкривали натікач і записували мас-спектр газових компонентів, які були виділені із зразка. Вимірювання температури здійснювали термопарою ХК, контроль тиску в проміжному об'ємі – манометром МАС-33. Напуском калібрувальних газів визначали коефіцієнт чутливості мас-спектрометра. Залишковий спектр камери мас-спектрометра МХ-7301 у порівнянні зі спектром графітованого волокна ЛУ-2 (на основі ПАН-волокна) за відносною інтенсивністю (I_i/I_0 , %) піків від спектру зразка за 1073 К становив за масовими числами (m_i/m_e):

m_i/m_e	2	12	14	15	16	17	18	28	29	32	44	52	78	90
I_i/I_0 , %	1,0	5,6	0,1	1,6	3,7	9,4	4,2	10,3	6,7	4,9	14,7	0,5	0,2	2,8

Віднесення масових чисел мас-спектрів до молекулярних йонів під час дослідження вуглецевих волокон приведено в табл. 1.6.

1.10.3.1. Термічний мас-спектральний аналіз (результати та обговорення)

А) Перша технологічна схема одержання вуглецевих волокон

1. Досліджено газовиділення у високому вакуумі з виділених

вуглецевих низькомодульних волокон, одержаних за першою технологічною схемою із ГЦ-волокон в CH_4 -середовищі за температур 723 К (УТ-4), 1123 К (УТМ-8) та N_2 -середовищі за температури 2673 К (ТГН-2м) в присутності антипіренів $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Таблиця 1.6

Віднесення масових чисел мас-спектрів до молекулярних йонів під час досліджень вуглецевих волокон [185, 191, 206]

Масові числа	Віднесення	Масові числа	Віднесення
1	H^+	49	$(\text{C}_4\text{H})^+$, $(\text{CO}_2)^+$
2	H_2^+	51	$(\text{C}_4\text{H}_3)^+$
12	C^+ , N^+	52	$((\text{CH})_4)^+$
13	C^+ , $(\text{CH}_2)^+$, N^+	53	$(\text{C}_4\text{H}_5)^+$
14	$(\text{CH}_2)^+$, N^+	54	$(\text{C}_4\text{H}_6)^+$
15	$(\text{CH}_3)^+$, N^+	55	$(\text{C}_4\text{H}_7)^+$
16	$(\text{CH}_4)^+$, O^+	56	$((\text{CO})_2)^+$, $(\text{C}_4\text{H}_8)^+$, $(\text{C}_3\text{H}_4\text{O})^+$
17	$(\text{H}_2\text{O})^+$, $(\text{OH})^+$, $(\text{CH}_4)^+$, O^+	57	$(\text{C}_4\text{H}_9)^+$
18	$(\text{H}_2\text{O})^+$, $(\text{CH}_4)^+$, O^+	58	$(\text{C}_4\text{H}_{10})^+$, $(\text{C}(\text{OH})_2)^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{COH})^+$
19	$(\text{H}_2\text{O})^+$	59	$(\text{C}_4\text{H}_{10})^+$, $(\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_3)^+$, $(\text{C}(\text{H}_2\text{O})_2)^+$, $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})^+$
20	$(\text{H}_2\text{O})^+$	60	$(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})^+$, $(\text{C}(\text{H}_2\text{O})_2)^+$, $((\text{CO})_2\text{H}_3)^+$
25	$(\text{C}_2\text{H})^+$	64	$(\text{C}_4\text{O})^+$
26	$((\text{CH})_2)^+$, $(\text{CO})^+$	68	$(\text{C}_3(\text{O}_2))^+$
27	$(\text{CO})^+$, $(\text{N}_2)^+$, $(\text{C}_2\text{H}_3)^+$	69	$(\text{C}_3\text{O}_2)^+$
28	$(\text{CO})^+$, $(\text{N}_2)^+$, $((\text{CH}_2)_2)^+$	72	$(\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO})^+$, $(\text{C}_2(\text{O})_3)^+$
29	$(\text{CO})^+$, $(\text{N}_2)^+$, $((\text{CH}_2)_2)^+$, $(\text{C}(\text{OH}))^+$	74	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH})^+$
30	$(\text{CO})^+$, $(\text{N}_2)^+$	76	$(\text{C}_6\text{H}_4)^+$
32	$(\text{O}_2)^+$, $(\text{CH}_3\text{OH})^+$, $(\text{CO})^+$	78	$(\text{C}_6\text{H}_4)^+$
36	$(\text{C}_3\text{H})^+$	79	$((\text{C}_2\text{O})_2)^+$
37	$(\text{C}_3\text{H})^+$	80	$((\text{C}_2\text{O})_2)^+$
38	$(\text{C}_3\text{H}_2)^+$	84	$((\text{CO})_3)^+$
39	$(\text{C}_3\text{H}_3)^+$	86	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{CHO})^+$
40	$(\text{C}_3\text{H}_4)^+$, $(\text{C}_2\text{O})^+$, Ar^+	87	$((\text{CO}_2)_2)^+$
32	$((\text{CH}_2)_3)^+$, $(\text{C}_2(\text{H}_2\text{O}))^+$, $(\text{C}_2(\text{OH}))^+$, $(\text{C}_3\text{H}_6)^+$	88	$((\text{CO}_2)_2)^+$, $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH})^+$
43	$(\text{C}_3\text{H}_7)^+$	92	$(\text{C}_5\text{O}_2)^+$
44	$(\text{CO}_2)^+$, $(\text{C}_3\text{H}_8)^+$	94	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})^+$
45	$(\text{CO}_2)^+$, $(\text{CO}_2\text{H})^+$,	99	$(\text{C}_3\text{O}_4)^+$
46	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})^+$, $(\text{HCOOH})^+$, $(\text{CO}_2)^+$	100	$(\text{C}_3\text{O}_4)^+$
47	$(\text{CO}_2)^+$	132	$((\text{CO}_2)_3)^+$
48	$(\text{CO}_2)^+$	136	$((\text{C}_3\text{O}_2)_2)^+$

Мас-спектральний аналіз цих волокон проведений за температур

експозиції 393, 573, 673, 873 К (рис. 1.4). Як видно з рис. 1.4, для мас-спектрів досліджених волокон спостерігаються характерні масові числа (молекулярних йонів) з високою інтенсивністю: 1 (H^+), 2 (H_2^+), 12 (C^+), 16 (CH_4^+ , O^+), 17 (H_2O^+ , OH^+ , CH_4^+ , O^+), 18 (H_2O^+), 28 (CO^+ , N_2^+ , $(\text{CH}_2)_2^+$), 44 (CO_2^+). Для УТ-4 максимальна інтенсивність характерна для маси 28 (CO^+) для всіх температур випробувань, а для УТМ-8 та ТГН-2м – 18 (H_2O^+). Збільшення температури випробувань приводить до того, що інтенсивність піків відносно максимального: для УТ-4: 2, 16 – зростають; 12 – const; 1, 17, 18, 44 – зменшуються; для УТМ-8: 1 – const; 17 – зменшується; 2, 12, 16, 28, 44 – зростають; для ТГН-2м: 1, 12, 16, 17 – const; 2, 28, 44 – зростають.

Таким чином, як кінцева температура термообробки, так і температура випробувань складним чином впливають на розклад сполук на поверхні вуглецевих волокон, одержаних за першою технологічною схемою.

2. Вплив покриття графітованого волокна піровуглецем.

Дослідження мас-спектру із графітованого вуглецевого волокна ТГН-2м до та після покриття 12% піровуглецю за 1123 К (волокно ТМП-3) показало, що нанесення піровуглецю привело до збільшення інтенсивностей, а також до значного розширення діапазону зареєстрованих масових чисел (рис. 1.5). Кількість зареєстрованих масових чисел за температури 393 К зросла вдвічі (в порівнянні з волокном ТГН-2м, на яке піровуглець не наносили), але зі збільшенням температури випробувань до 673 К ця кількість значно зменшилась за рахунок зникнення більшості піків із незначною інтенсивністю. Таким чином, більшість комплексів і сполук із поверхні волокна розкладаються вже за 493 К. Це може бути наслідком того, що графітовані волокна були покриті піровуглецем і, таким чином, їх захистили від реакцій із навколишнім середовищем, зокрема з киснем повітря, який здатен до утворення комплексів більшої стійкості. Крім того, мас-спектри волокна ТМП-3 знімали без йонів H^+ та H_2^+ (рис. 1.5), що дозволило виключити можливість вторинних реакцій у газовій фазі, які відбуваються за їх участю. У

результаті цього був отриманий більш насичений за молекулярними йонами спектр.

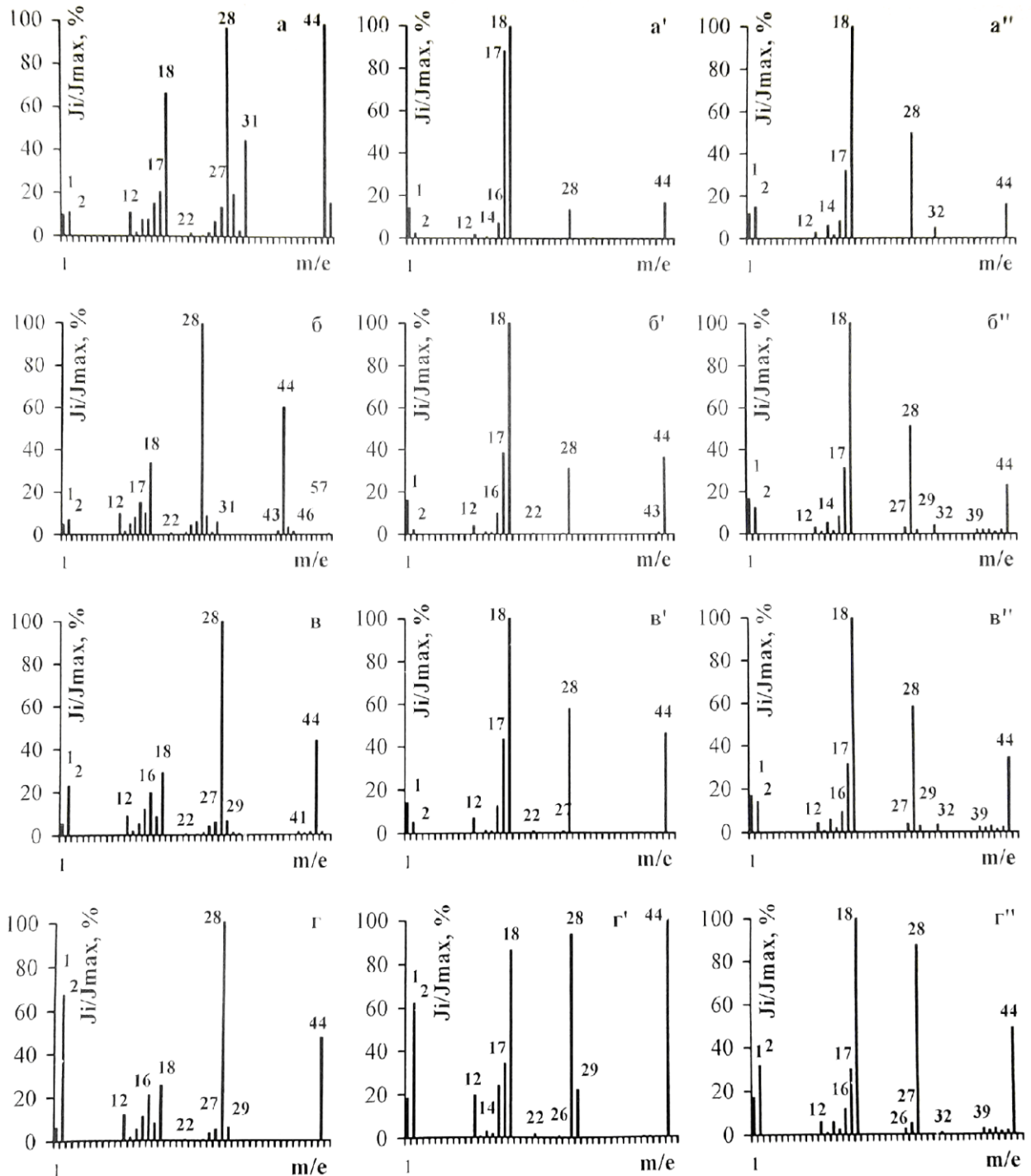


Рис. 1.4. Розподіл інтенсивностей піків відносно максимального піку у мас-спектрах вуглецевих волокон (ГЦ, LM): частково карбонізованого ($T_K = 723$ К) УТ-4 (а, б, в, г); карбонізованого ($T_K = 1123$ К) УТМ-8 (а', б', в', г') та графітованого ($T_K = 2673$ К) ТГН-2М (а'', б'', в'', г'') за температур випробувань 393 (а, а', а''), 573 К (б, б', б''), 673 К (в, в', в'') і 873 К (г, г', г'').

Підвищення температури експозиції від 393 до 673 К привело до збільшення інтенсивностей піків молекулярних йонів, що віднесені до мас 11, 17, 28, 45 (їх відносять до C^+ , CH_4^+ , CO^+ , CO_2^+ відповідно) та до зменшення інтенсивності піків, що віднесені до мас 13, 14 (N^+ , CH_2^+), 58, 59 ($C_4H_{10}^+$), 72 ($C_2(O)_3^+$, $C_3H_7CHO^+$), 74 ($C_4H_9OH^+$), 87 ($(CO_2)_2^+$). Крім того, піки молекулярних йонів із масами 14, 15, 16, 17, 28, 32, 44, що з'являються на мас-спектрограмах обох волокон, мають більшу інтенсивність газовиділення з волокон ТМП-3 за всіма температурами випробувань, порівняно з газовиділенням із волокна ТГН-2м (рис. 1.5). А пік маси 18, який є максимальним для волокна ТГН-2м, відсутній у мас-спектрі ТМП-3. Спільним для газовиділення із обох волокон є те, що пік, який відповідає масі 12 (C^+), має досить незначну інтенсивність.

Зі зростанням температури випробувань співвідношення інтенсивностей газовиділення молекулярних йонів 28 та 44 із волокон ТМП-3 збільшується, тоді як із волокон ТГН-2м зменшується (рис. 1.6).

На рис. 1.7 показана залежність сумарної інтенсивності газовиділення із волокон ТМП-3 та ТГН-2м від температури випробувань при мас-спектроскопічних випробуваннях. Як видно з рис. 1.7, сумарне газовиділення із графітованого волокна, покритого піровуглецем, має нелінійну залежність (крива 2). Така закономірність зумовлена тим, що інтенсивне газовиділення із поверхні волокна ТМП-3 відбувається за 493 К, а далі його інтенсивність знижується і за 673 К знову зростає.

При зміні температури випробувань від 393 до 673 К сумарне газовиділення для ТМП-3 змінюється від 66 до 92 в. о., проходячи через мінімум (29 в. о.) при 573 К, тоді як для ТГН-2м лінійно зростає від 1,68 до 3,14 в. о. Різниця інтенсивностей газовиділень із цих волокон суттєва.

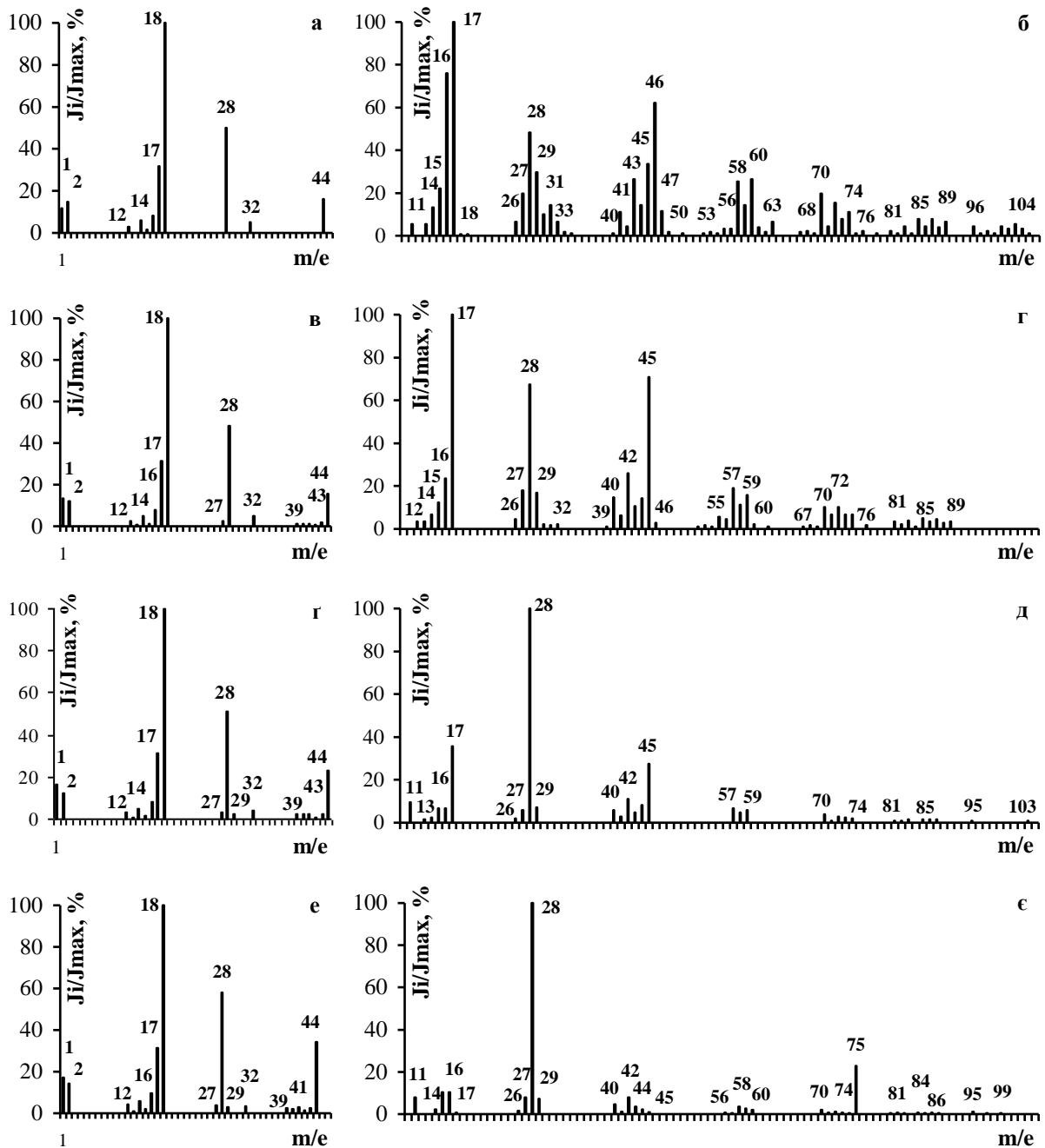


Рис. 1.5. Розподіл інтенсивностей піків відносно максимального піку в термічному мас-спектрі графітованого ($T_k = 2673$ К) волокна ТГН-2м (а, в, г, е) та волокна ТМП-3 (ТГН-2м із покриттям піровуглецем) (б, г, д, є) за температурою експозиції 393 К (а, б), 473 К (в, г), 573 К (г, д) і 673 К (е, є). Спектр знятий без H^+ , H_2^+ -іонів.

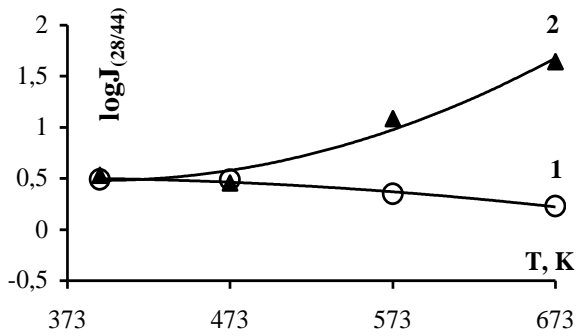


Рис. 1.6. Залежність

співвідношення інтенсивностей газовиділення молекулярних йонів 28 та 44 від температури мас-спектроскопічних випробувань із волокон ТГН-2м (1) та ТМП-3 (2) у напівлогарифмічних координатах.

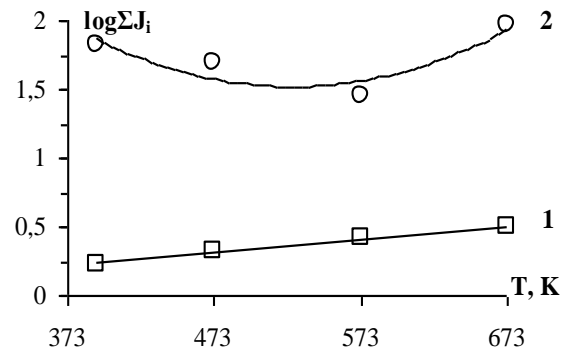


Рис. 1.7. Залежність

сумарного газовиділення з вуглецевих волокон ТГН-2м (1) та ТМП-3 (2) від температури випробувань.

3. Вплив очищення поверхні та нанесення мідного покриття на волокно. Оцінку сумарного газовиділення із зразків вуглецевого волокна зроблено за сумою інтенсивностей піків всіх масових чисел $\Sigma J_i/J_0$ для певної температури. На рис. 1.8 приведена залежність сумарного газовиділення із карбонізованого вуглецевого волокна ($T_k = 1123$ К) УТМ-8 (1), УТМ-8, з якого розчинниками основного і кислотного типу видалені продукти карбонізації та взаємодії антипіренів з вуглецем (відмите) (2) та УТМ-8-Cu (3) від температури випробувань. Залежності апроксимуються експоненціальними функціями $y=b_0 \exp(b_1 x)$. Як видно з рис. 1.8, проведення операції видалення (відмивки) продуктів піролізу органічного (гідратцелюлозного) волокна та термічного перетворення антипіренів з поверхневим вуглецем значно зменшує сумарне газовиділення із зразків волокна в інтервалі температур 393-1073 К. Ще більший ефект за 773-1073 К спостерігається, якщо поверхня невідмитого

вуглецевого волокна покритого тонким шаром $\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$.

Результати мас-спектральних досліджень зразків вуглецевого волокна УТМ-8, УТМ-8 (відмитого) та УТМ-8-Cu, невідмитого і покритого шаром $\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$, виявили наявність основних (із суттєвою інтенсивністю) молекулярних йонів з масою: 1 (H^+), 2 (H_2^+), 12 (C^+), 14 (CH_3^+ , N^+), 16 (OH^+ , CH_4^+), 17 (OH^+ , CH_4^+), 18 (H_2O^+), 28 (CO^+ , $(\text{CH}_2)_2^+$, N_2^+), 44 (CO_2^+ , C_3H_7^+). Аналізу піддані також піки для мас 27 (CO^+ , C_2H_3^+ , N_2^+), 29 (CO^+ , N_2^+ , $(\text{CH}_2)_2^+$), які мають високу інтенсивність за температур 873 та 1073 К.

Приклад мас-спектру зразків вуглецевих волокон за температури 873 К показаний на рис. 1.9. Раніше [40] було показано, що у модифікованих волокнах внаслідок диспергування активізується вуглець, який взаємодіє зі сполуками під час термообробки з утворенням на поверхні складних кисневих комплексів. Під час збільшення тривалості термомеханічної дії на поверхні волокна утворюються стійкі кисневі комплекси; у високотемпературній ділянці процес взаємодії кисню з вуглецем зводиться до утворення газових оксидів, в той же час як у низькотемпературному режимі механічних впливів утворюються кисневі комплекси, які за високих температур руйнуються з утворенням визначеної газової суміші CO/CO_2 . Показним відношенням газовиділення з поверхонь вуглецевих волокон є відношення інтенсивностей піків 28 і 44 $J(28)/J(44)$, що можна віднести до відношення $J(\text{CO})/J(\text{CO}_2)$.

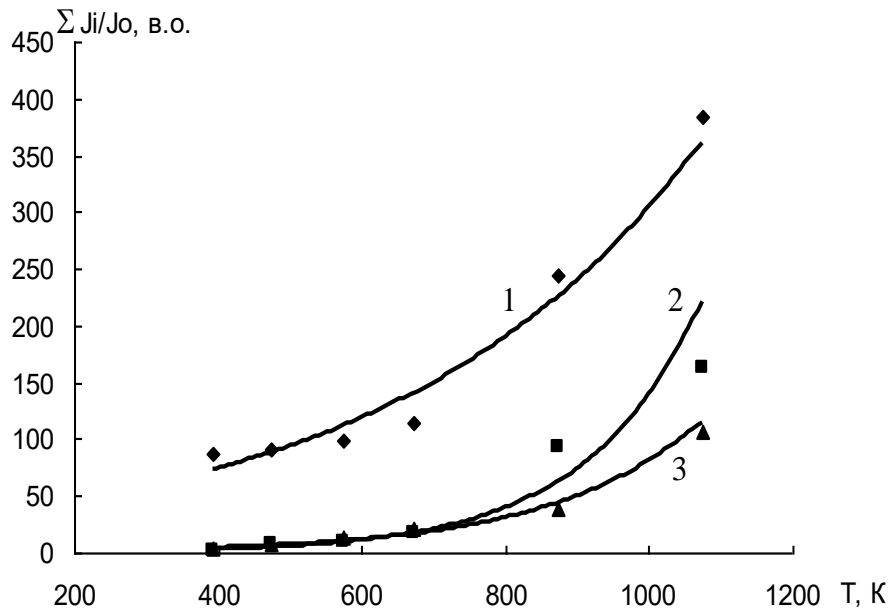


Рис. 1.8. Залежність сумарного газовиділення із зразків: УТМ-8 (1); УТМ-8 (відмите) (2); УТМ-8-Сu (3) від температури випробувань.

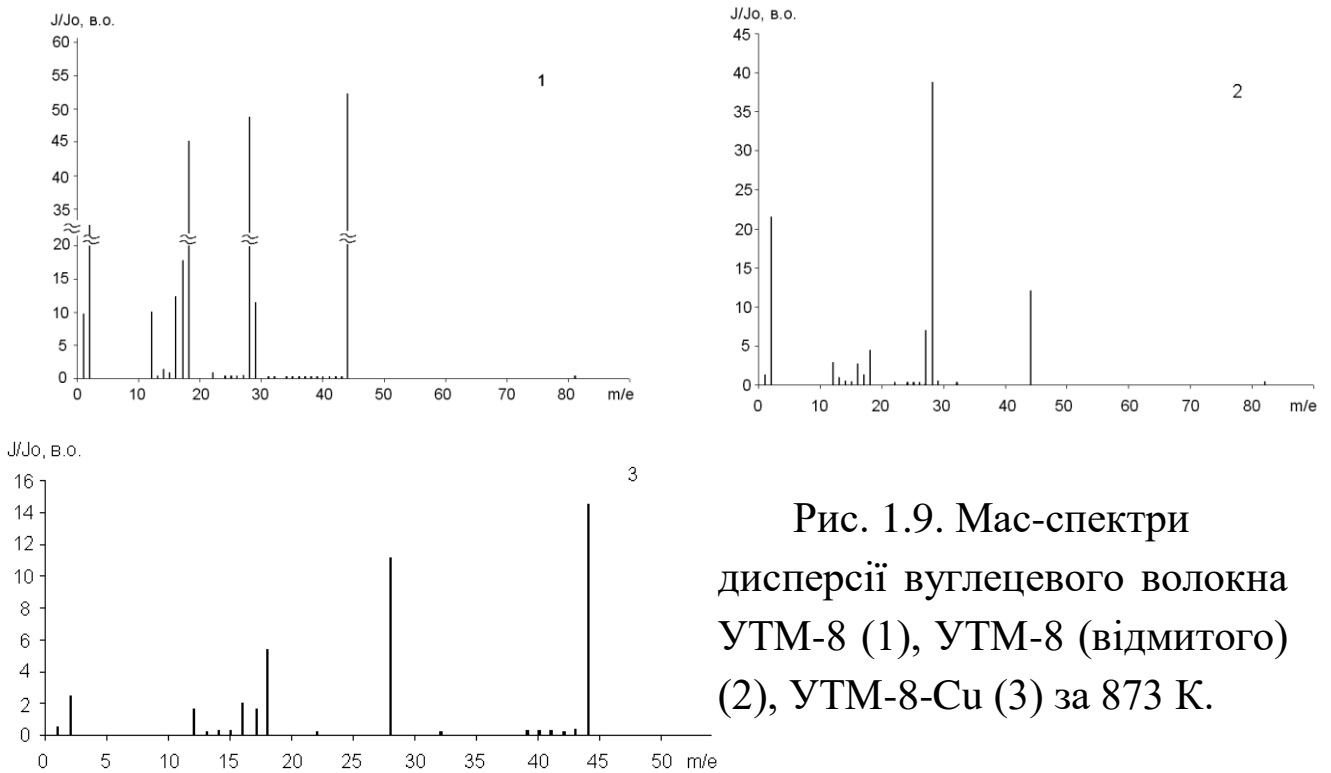


Рис. 1.9. Мас-спектри дисперсії вуглецевого волокна УТМ-8 (1), УТМ-8 (відмитого) (2), УТМ-8-Сu (3) за 873 К.

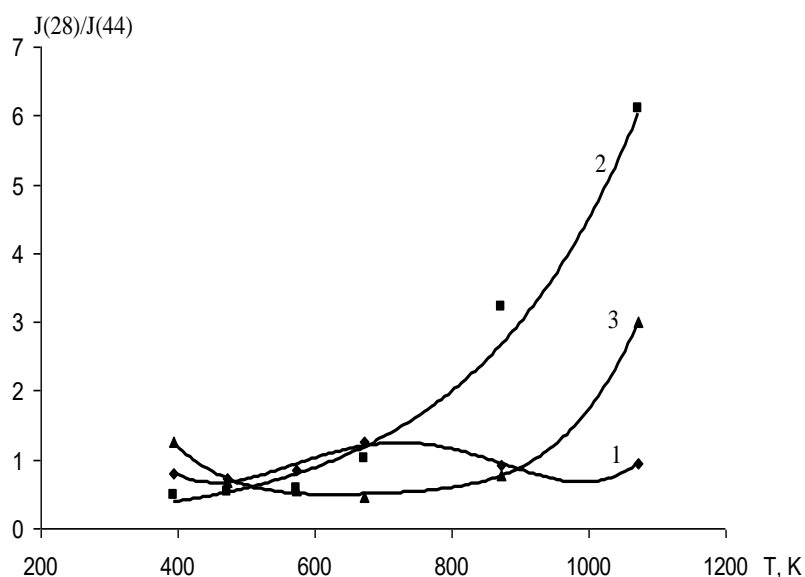


Рис. 1.10. Залежність відношення інтенсивностей (масових чисел) $J(28)/J(44)$ від температури випробувань для зразків: УТМ-8 (1), УТМ-8 (відмите) (2), УТМ-8-Сu (3).

На рис. 1.10 показана залежність відношення інтенсивностей $J(28)$ та $J(44)$ від температури випробування. Як видно з рис. 1.10, для УТМ-8 (невідмитого) це відношення змінюється від 0,8 до 0,9 з максимумом 1,25 за 673 К; УТМ-8 (відмитого) – від 0,5 до 6,1, а для УТМ-8-Сu – від 1,27 до 3,0 за зміною температури від 393 до 1073 К.

На мас-спектрах вихідного вуглецевого волокна УТ-4 ($T_k = 723$ К) виявлено такий набір m/e : 1, 2, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 22, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 41, 42, 43, 44, 45 і 46; найбільш інтенсивні серед яких: 1, 2, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 27, 28, 29 і 44; а для вуглецевого волокна УТ-4, яке піддали операції видалення поверхневих проміжних сполук основними та кислотними розчинниками – 1, 2, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 22, 25, 26, 27, 28, 29, 32 і 44, найбільш інтенсивні серед яких: 1, 2, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 28, 29 і 44 (рис. 1.11). Ці результати є інтегральними для всіх температурних випробувань. За високих температур, особливо для наважки 55 мг, спостерігались піки 50-58 і 80 слабкої інтенсивності для волокон, підданих операції видалення поверхневих проміжних сполук.

Дослідження мас-спектру вуглецевого волокна УТ-4 показали, що видалення поверхневих проміжних сполук зменшує інтенсивність

усіх піків (крім 44 за високих температур). Найбільше видалення впливає на інтенсивність піків спектру, що відповідають масовим числам m/e 27 і 29 для наважки 5 мг і температури 1073 К та 1, 2, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 26, 27 і 29 для наважки 55 мг і температури 573 К. Інтенсивності піків мас 28 та 44 при цьому змінюються значно менше. Разом із тим, піки, що відповідають масам m/e 31, 38-43, 50-58, взагалі відсутні на мас-спектрограмах волокон, підданих операції видалення поверхневих проміжних сполук за температури 573 К і наважці 55 мг (рис. 1.11)

Під час дослідження вуглецевого волокна виявлено, що зі збільшенням наважки від 5 до 55 мг зростає інтенсивність усіх піків, крім піків, що відповідають масам m/e 1 і 2, при цьому вплив операції видалення поверхневих проміжних сполук на зниження інтенсивності піків 1, 2, 12, 14, 16 і 17 стає більш помітним.

Проте характер розподілу інтенсивностей у мас-спектрі після проведення операції видалення поверхневих проміжних сполук залишається незмінним (рис. 1.12). Так, виявлено, що під час дослідження як вихідних, так і підданих операції видалення поверхневих проміжних сполук вуглецевих волокон масою 55 мг за температур 393-1273 К, основну роль відіграє пік, що відповідає масі 44 і, відповідно, співвідношення мас 28 та 44 (рис. 1.13). А для зразка волокон масою 5 мг за температур від 573 К внесок інтенсивності піку масового числа 28 у загальний розподіл стає найбільш вагомим і залишається таким до 1073 К для обох волокон. При цьому, для вихідного вуглецевого волокна спостерігається незначне збільшення внеску в інтенсивність піків для масових чисел 18, 28 та 44 за температур до 573 К. Шукали залежність співвідношення інтенсивностей піків:

$$\xi = J(28)/J(44) \quad (1.66)$$

від температури 393, 473, 573, 673, 873 і 1073 К у загальному вигляді:

$$\xi = b_0 + b_1 \lg T \quad (1.67)$$

за методом найменших квадратів (МНК) і розраховували коефіцієнт

кореляції $r_p.\{\xi, \lg T\}$ та $r_p.\{\xi_i, \xi_j\}$ за [213], визначаючи його статистичну значущість за критичним значенням $r_{кр.}\{\alpha = 0,05; f = N - 2 = 6 - 2 = 4\} = 0,811$, де α – рівень значущості критерію – ймовірність ризику під час сприйняття або відкидання нульової гіпотези $H_0: \rho = 0$, де ρ – генеральний (теоретичний) коефіцієнт кореляції, $p = (1 - \alpha)$ – ймовірність прийняття або відкидання нульової гіпотези.

Розрахунки коефіцієнтів моделі (1.67) привели до таких рівнянь:

• вихідне волокно:

$$m = 5 \text{ мг} - \xi_1 = 5,4435 \cdot \lg T - 13,3532; r_p.\{\xi_1, \lg T\} = 0,9832; \quad (1.68)$$

$$m = 56 \text{ мг} - \xi_4 = 5,8118 \cdot \lg T - 14,9001; r_p.\{\xi_4, \lg T\} = 0,9789; \quad (1.69)$$

• вуглецеве волокно після операції видалення поверхневих проміжних сполук:

$$m = 5 \text{ мг} - \xi_2 = 5,5296 \cdot \lg T - 13,9071; r_p.\{\xi_2, \lg T\} = 0,9567; \quad (1.70)$$

$$m = 15 \text{ мг} - \xi_3 = 5,9268 \cdot \lg T - 15,1789; r_p.\{\xi_3, \lg T\} = 0,9727; \quad (1.71)$$

$$m = 54 \text{ мг} - \xi_5 = 5,5948 \cdot \lg T - 14,3923; r_p.\{\xi_5, \lg T\} = 0,9896. \quad (1.72)$$

Перевірка коефіцієнтів моделей (1.68-1.72) за t-критерієм Стьюдента показала їх значущість, а перевірка за F-критерієм Фішера рівнянь (1.68-1.72) показала на адекватність: $F_p = 0,026-0,106 < F_T \{\alpha = 0,05; f_{ад.} = 4; f_{\epsilon.} = 5\} = 5,19$, де $f_{ад.}$ – числа ступенів вільностей під час розрахунку дисперсії адекватності;

$f_{\epsilon.}$ – число ступенів вільностей під час розрахунку дисперсії відновлення (помилки);

F_p і F_T – розрахункове та табличне значення критерію Фішера відповідно.

Для всіх залежностей $\xi - \lg T$ вибіркові коефіцієнти кореляції більші за критичні, що дозволяє відкинути нульову гіпотезу, тобто з ймовірністю $p = 0,95$ можна стверджувати, що між ξ та $\lg T$ існує тісний лінійний зв'язок (рис. 1.13).

Результати подані на рис. 1.13, показують, що для вихідного вуглецевого волокна і волокна, яке піддане операції видалення поверхневих проміжних сполук та наважці зразка 5, 15, 55 мг

співвідношення інтенсивностей піків ξ , що віднесено до CO/CO_2 , зростає до температур випробувань 673 К і далі зростання уповільнюється, при цьому для вихідного волокна це співвідношення більше, ніж для волокна з видаленими поверхневими проміжними сполуками, і зменшується зі збільшенням наважки. Останнє підтверджує, що маса наважки (кількість газовиділення) впливає на вторинні процеси взаємодії продуктів розпаду кисневих комплексів, що відбуваються на поверхні волокон та близько біля неї.

Для температур 373-573 К $J(\text{CO}_2) > J(\text{CO})$, для температур 573-1073 К $J(\text{CO}) > J(\text{CO}_2)$. Коефіцієнти кореляції між ξ_i та ξ_j для вихідного і підданого операції видалення поверхневих проміжних сполук волокон становлять:

$$\text{для } m = 5 \text{ мг} - r_p.\{\xi_1, \xi_2\} = 0,9777; \quad (1.73)$$

$$\text{для } m = 55 \text{ мг} - r_p.\{\xi_4, \xi_5\} = 0,9277, \quad (1.74)$$

що говорить про тісний зв'язок газовиділення з вихідного і підданого операції видалення поверхневих проміжних сполук волокон в інтервалі температур 373-1073 К.

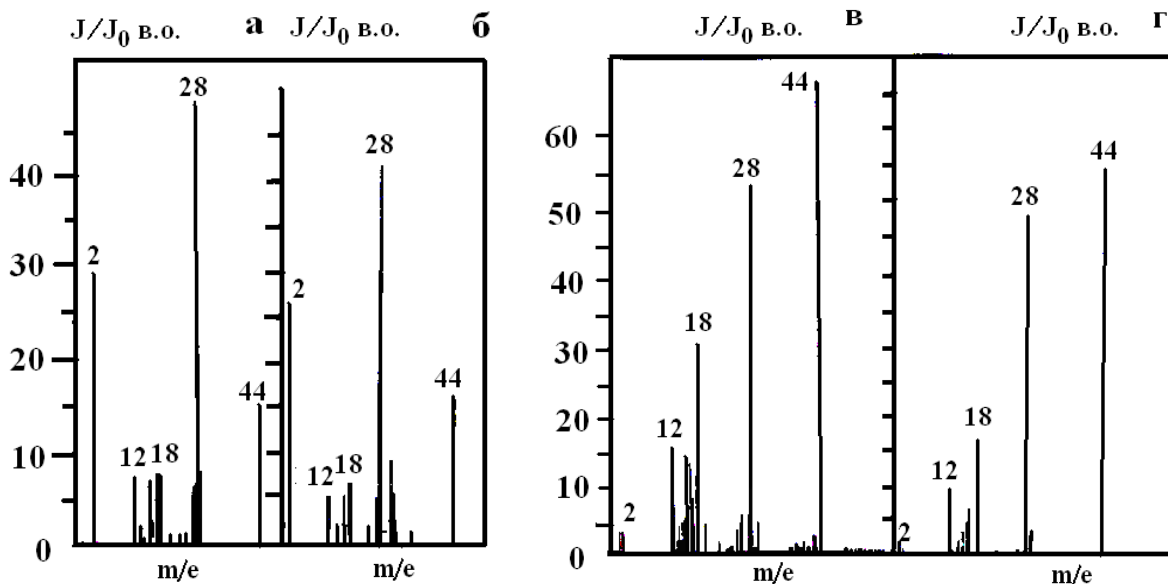


Рис. 1.11. Мас-спектр частково карбонізованого волокна УТ-4: вихідного (після МРП-1) (а, в) і після видалення поверхневих проміжних сполук (б, г) за температур випробувань 1073 К (а, б) та 573 К (в, г); наважка 5 мг (а, б) і 55 мг (в, г).

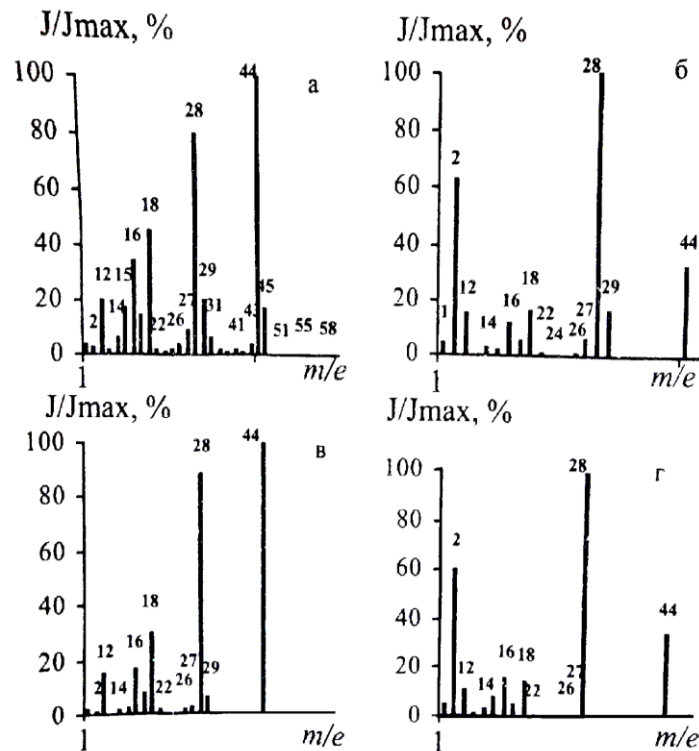


Рис. 1.12. Розподіл інтенсивностей піків щодо максимального піку в мас-спектрі вихідного (після МРП-1) волокна (а, б) і волокна після видалення поверхневих проміжних сполук (в, г) за температур випробувань 573 К (а, в) та 1073 К (б, г); наважка 55 мг (а, в) і 5 мг (б, г).

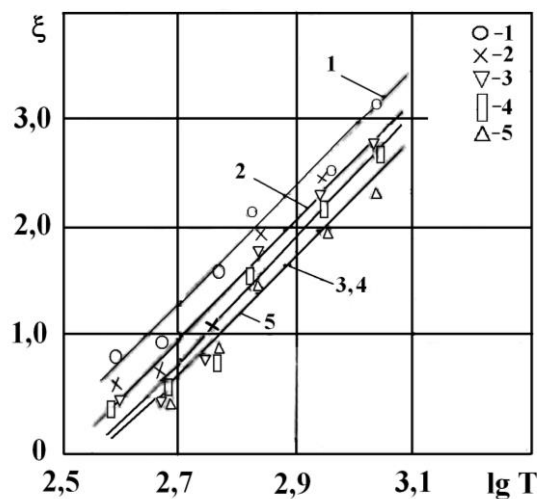


Рис. 1.13. Залежність співвідношення інтенсивностей піків 28 та 44 від логарифму температури мас-спектроскопічних випробувань частково-карбонізованого волокна УТ-4 вихідного (1, 4) і після видалення поверхневих проміжних сполук (2, 3, 5), при наважці зразка: 5 (1, 2), 15 (3) та 55 мг (4, 5).

4. Вплив механічної активації вуглецевих волокон.

Низькомодульне (LM) графітоване ($T_k = 2673 \text{ K}$) волокно ТГН-2м піддавали 10 хв. інтенсивному попередньому подрібненню у ножовій дробарці МРП-1 при числі обертання робочих ножів 7000 за хвилину, частота обертання $116,67 \text{ c}^{-1}$, після чого волокна мали об'ємний (масовий) розподіл за законом Вейбулла в межах від 20 до 1200 мкм із основною фракцією 120-160 мкм. Потім, оброблені таким чином волокна (далі вихідні волокна), додатково піддавали інтенсивній механічній активації у кульовому млинку протягом 70 год.

На рис. 1.14 представлені результати мас-спектрального аналізу вихідного та механічно активованого волокна ТГН-2м, для яких характерні масові числа m/e : 1, 2, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 26, 27, 28, 29, 32, 40, 41, 42, 43, 44, 79 і 87. Дослідження мас-спектру вуглецевого волокна чітко показує, що інтенсивне механічне руйнування у кульовому млинку веде до збільшення інтенсивності піків вихідного волокна, а також до значного розширення діапазону зареєстрованих масових чисел.

Це пояснюється тим, що інтенсивне подрібнення волокна приводить до взаємодії поверхневих груп волокна з киснем та іншими газами повітря й додатково (до технологічного) утворення на поверхні кисневих та інших сполук і комплексів.

Під час хімічно-механічної дії відбувається активізація поверхні вуглецевого волокна, що у свою чергу позначається на загальному вигляді мас-спектрограм. Крім того, підвищення температури експозиції від 393 до 1073 К призводить до збільшення інтенсивності піків у мас-спектрі, особливо тих, що відповідають масовим числам 2, 18, 28 та 44 для вихідного волокна та 2, 15, 16, 28 та 45 для обробленого волокна. За температур вище 473 К з'являються піки масових чисел 79 і 87, але їх інтенсивність дуже незначна.

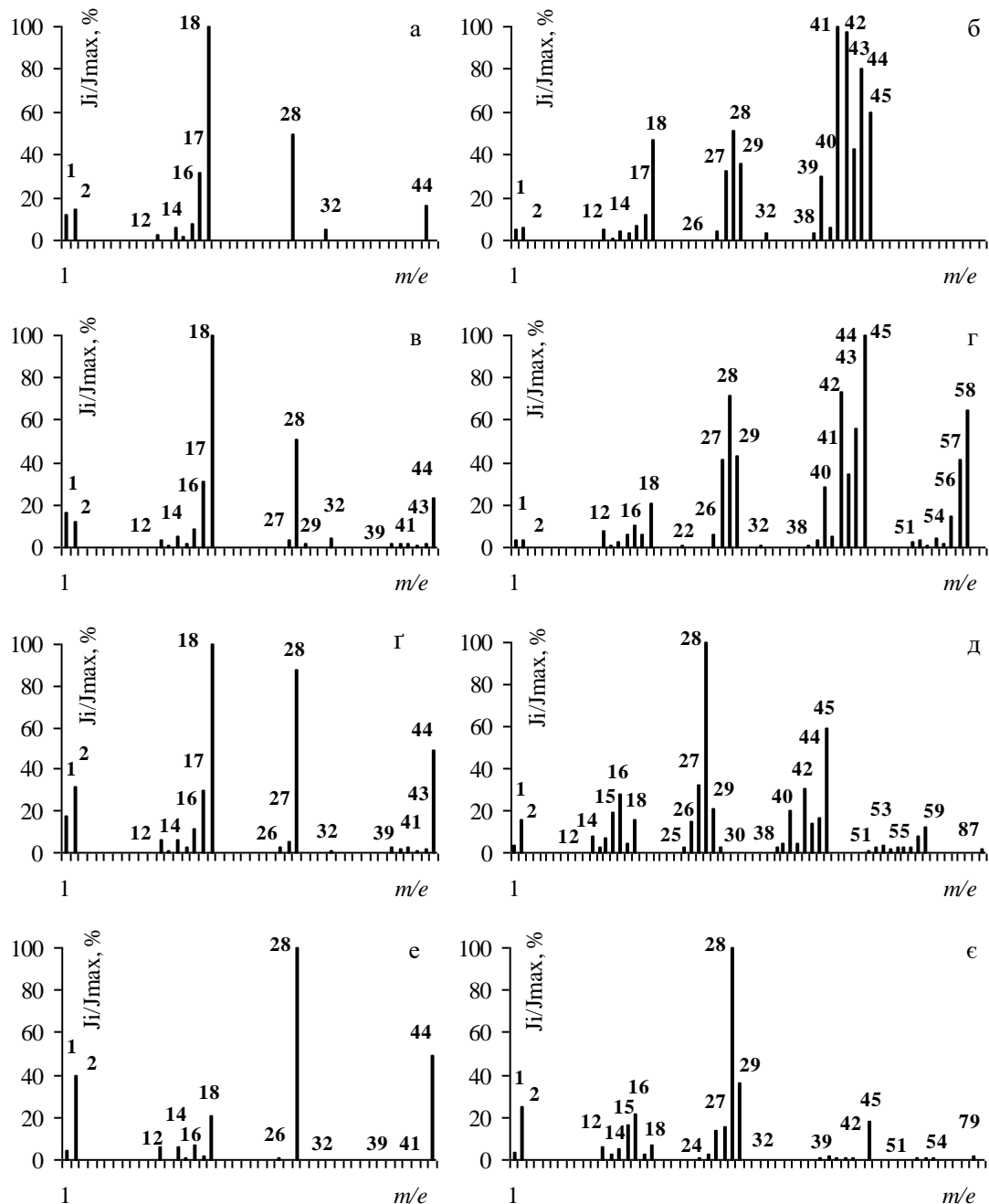


Рис. 1.14. Розподіл інтенсивностей піків відносно максимального піку в термічному мас-спектрі вихідного (а, в, г, е) та додатково механічно активованого 70 год. У кульовому млинку (б, г, д, є) графітованого ($T_K = 2673$ K) волокна ТГН-2м за експозиції 393 K (а, б); 673 K (в, г); 873 K (г, д); 1073 K (е, є).

Результати розподілу інтенсивностей піків відносно максимального для вихідного волокна (рис. 1.14 а, в, г, е), показують, що зі збільшенням температури експозиції від 393 до 1073 K

поступово зростають внески інтенсивностей піків, що відповідають масовим числам 2, 28 та 44, проте характер розподілу піків за інтенсивностями залишається сталим. При цьому внесок інтенсивності піку 18 у загальний розподіл інтенсивностей залишається найвагомим аж до температури 1073 К, за якої він різко знижується до 20%.

Для механічно активованого в кульовому млинку волокна (рис. 1.14 б, г, д, є), яскраво виражених закономірностей не спостерігається, проте під час збільшення температури експозиції від 393 до 1073 К зростає внесок інтенсивності піку масового числа 28 та спадає внесок інтенсивностей піків 18, 44 та їх супровідних піків.

Дослідження впливу механічної активації порошку колоїдного графіту С-1 в дисмембраторі «Alpine» (19000 об./хв.; $v_m = 8$ кг/год.; $n = 2$ цикли) показало, що для вихідного графіту (рис. 1.15) характерні масові числа 2, 14, 16, 18, 28, 32, 39, 43, 44, а для механічно обробленого: 1, 2, 12, 14, 16, 17, 18, 27, 28, 29, 32, 41, 43, 44.

Результати досліджень показують, що інтенсивна обробка вихідного колоїдного графіту С-1 в дисмембраторі призвела до збільшення інтенсивності піків, що відповідають масовим числам 2, 14, 16, 44 та до значного зменшення інтенсивності піку 28, а також до розширення інтервалу зареєстрованих масових чисел. Крім того, зі збільшенням температури експозиції в мас-спектрометрі від 373 до 873 К інтенсивність піків для вихідного графіту залишається практично незмінною, а для механічно активованого спостерігається зростання інтенсивностей піків 12, 14, 16, 28, 44 (рис. 1.15).

Якщо порівняти дані представлені у табл. 1.7, то видно, що сумарна інтенсивність газовиділення з поверхні вуглецевих волокон у декілька разів більша, ніж із поверхні графіту та з підвищенням температури випробувань ця різниця стрімко зростає, адже для вуглецевого волокна характерні піки з більшою інтенсивністю, а для графіту – піки з малою інтенсивністю.

Таблиця 1.7

Вплив механічної активації графітованого волокна ТГН-2м та колоїдного графіту С-1 на сумарну інтенсивність піків масових чисел від 1 до 87 та інтервалу температур експозиції від 393 до 1073 К

№ п/п	Порошок	метод активації	температура експозиції в мас-спектрометрі, К			
			393	573	873	1073
1.	графітоване волокно ТГН-2м	хімічна на технологічній стадії термообробки + механічна (10 хв.; 7000 об./хв..) в МРП-1	1,685	2,615	4,355	15,425
2.	графітоване волокно ТГН-2м	те ж саме + додаткова механічна (70 год.) в кульовому млинку	12,415	39,355	69,350	86,960
3.	колоїдний графіт С-1	механічна в дисмембраторі ДМБ «Alpine» (19000 об./хв.; $v_m = 8$ кг/год.; $n = 2$ цикли)	0,220	0,360	0,655	0,895
4.	колоїдний графіт С-1	вихідний (без активації)	0,581	0,605	0,618	0,821
5.	колоїдний графіт С-1	механічна в дезінтеграторі ДІГ-15 (20000 об./хв.; $v_m = 10$ кг/год.; $n = 2$ цикли)	0,422	0,710	0,863	0,994

Розподіл інтенсивностей піків відносно максимального піку в мас-спектрах графіту (рис.1.15) показує, що як для вихідного, так і для механічно активованого графіту спостерігаються однакові закономірності у розподілі інтенсивностей у середині спектру. Причому зі збільшенням температури експозиції від 373 до 873 К практично не спостерігається зміни інтенсивностей піків для вихідного графіту, а для механічно активованого графіту має місце незначне зростання внеску інтенсивності піку масового числа 44 та незначне спадання внеску інтенсивності піку 2.

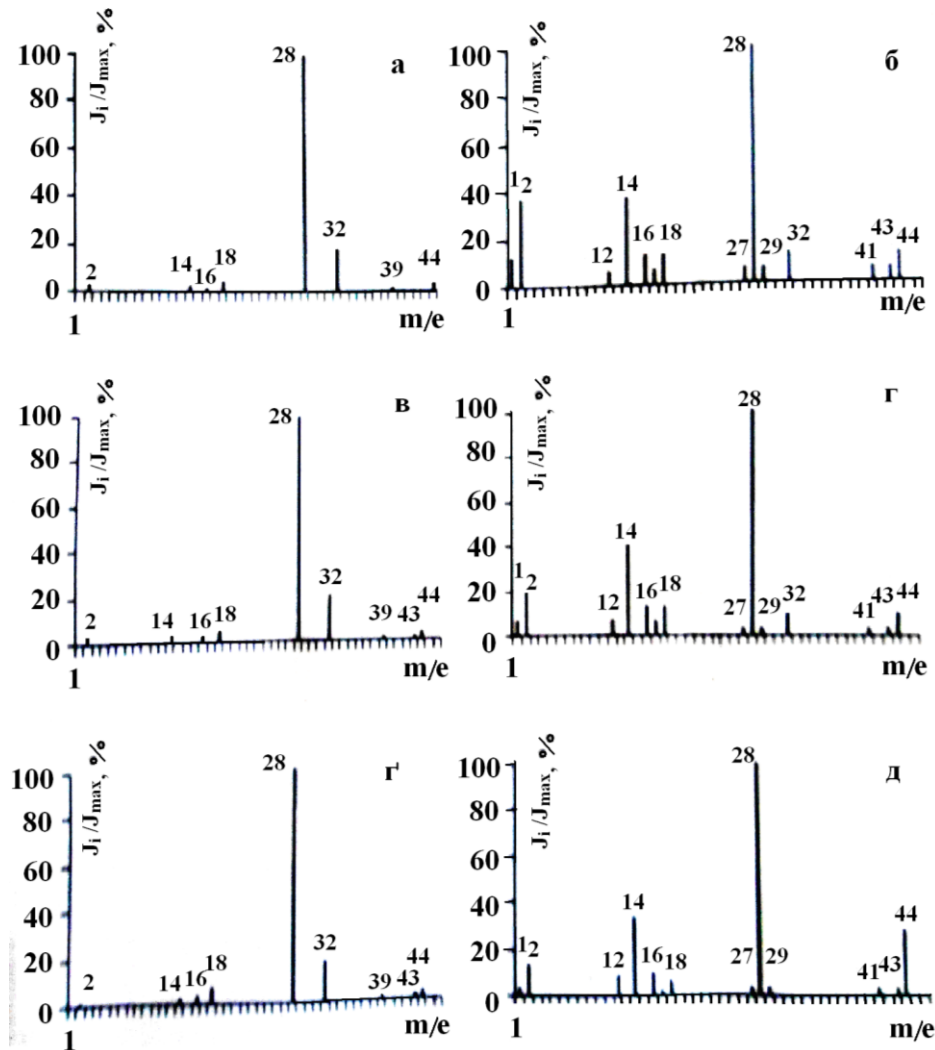


Рис. 1.15. Розподіл інтенсивностей піків відносно максимального піку в мас-спектрі вихідного (а, в, г) та механічно активованого в дисмембраторі (б, г, д) графіту С-1 за температур 373 К (а, б); 573 К (в, г); 873 К (г, д).

Результати, представлені на рис. 1.16, показують, що додаткова механічна активація призводить до стрімкого зростання співвідношення інтенсивностей піків $\xi = J(28)/J(44)$, яке віднесено до CO/CO_2 , для додатково механічно активованого волокна – і до зниження співвідношення інтенсивностей піків ξ для обробленого графіту. Останнє підтверджує, що графітоване волокно є більш дефектним через технологію отримання, а також його турбостратну структуру, а механічна активація лише загострює цей процес – зростає дефектність структури і така розвинута поверхня здатна до

сорбції газових продуктів. Підтвердженням цих висновків є результати (рис. 1.17) механічної активації карбонізованого ($T_k = 1123 \text{ K}$) волокна УТМ-8 у дисмембраторі ДМБ «Alpine» (19000 об./хв.; $v_m = 8 \text{ кг/год.}$; $n_2 = 2$ цикли) за температур експозиції в мас-спектрометрі 393 К (а) та 773 К (б).

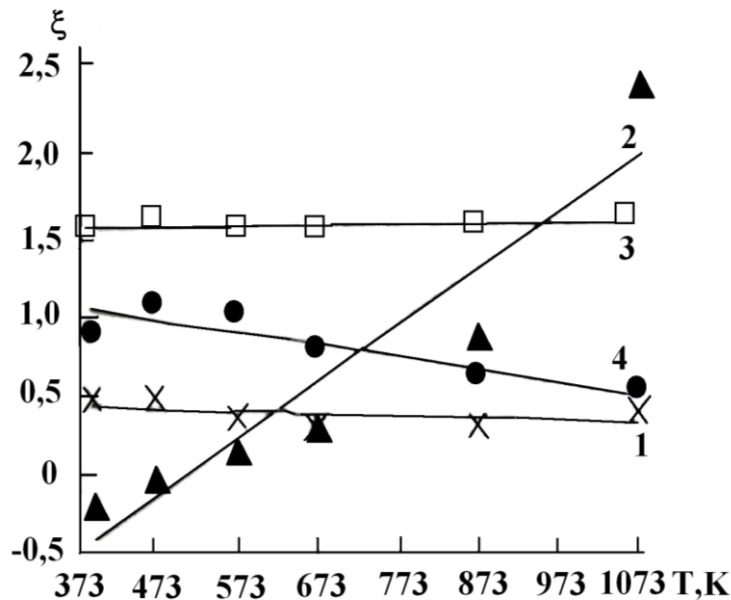


Рис. 1.16. Залежність співвідношення інтенсивностей піків 28 та 44 від температури експозиції в мас-спектрометрі вихідного (1) і додатково механічно активованого в кульовому млинку (2) волокна ТГН-2м та вихідного (3) і механічно активованого в ДМБ (4) графіту С-1.

Б) Друга технологічна схема одержання вуглецевих волокон

Під час мас-спектрального аналізу волокон виявлено такий набір масових чисел: 1, 2, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 22, 26, 27, 28, 29, 32, 39, 40, 41, 42, 43, 44; найбільш інтенсивні серед яких: 2, 12, 14, 16, 17, 18, 28, і 44 (рис. 1.18). Ці результати є інтегральними для всіх випробувань. На рис. 1.18 показані мас-спектри та розподіли інтенсивностей піків газовиділення відносно максимального піку за температур експозиції зразків волокон в мас-спектрометрі 573 та 1073 К для вуглецевих волокон ТГН-Т із температурою кінцевої термообробки $T_k = 1123, 1873, 2273, 2573, 2673 \text{ K}$. Як видно з рис.

1.19, зростанням температури випробувань інтенсивність газовиділень із поверхні волокон збільшується, але під час зростання T_k – зменшується.

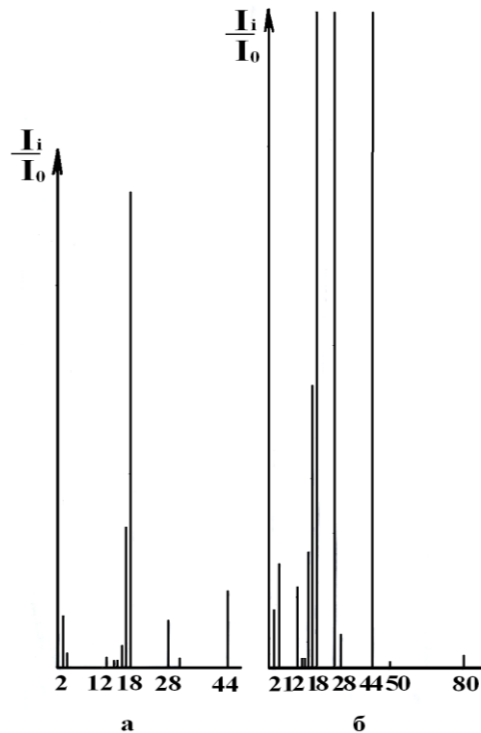


Рис. 1.17. Мас-спектри карбонізованого за $T_k = 1123$ К вуглецевого волокна УТМ-8, підданого хімічній технологічній активації, механічній активації 5 хв. в МРП-1 (7000 об./хв.) + в дисмембраторі за 19000 об./хв. робочих органів, масовій швидкості 8 кг/год. за 1 цикл, та за 2 цикли за температур експозиції в мас-спектрометрі 393 К (а) та 773 К (б).

Аналогічна закономірність спостерігається й для інтенсивностей більш показних піків: 2 (H_2^+), 12 (C^+), 28 (CO^+), 44 (CO_2^+). Як видно з рис. 1.18, температура кінцевої термообробки суттєво впливає на інтенсивність газовиділень із поверхні вуглецевих волокон.

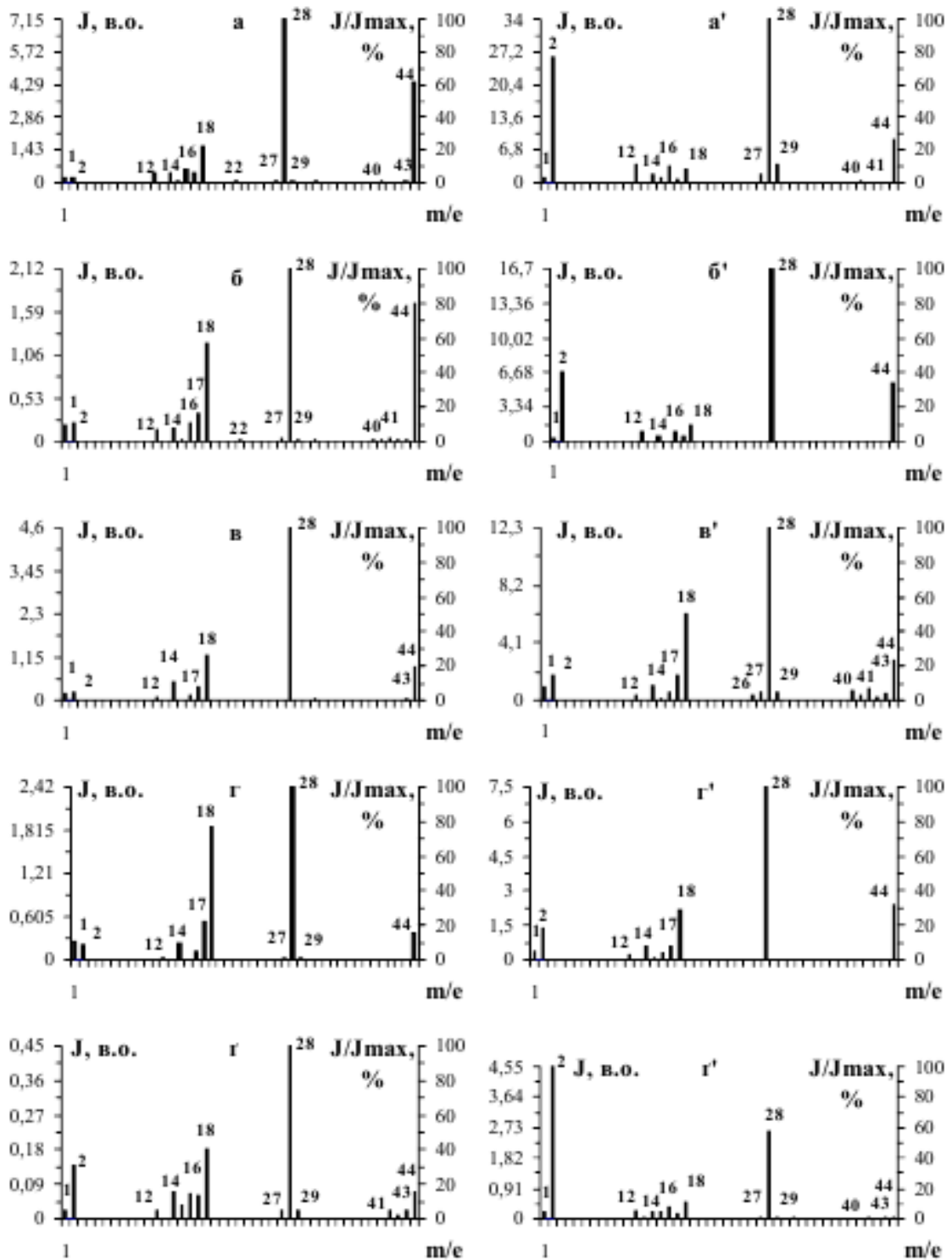


Рис. 1.18. Мас-спектри та розподіл інтенсивностей піків відносно максимального піку за температур експозиції в мас-спектрометрі 573 К (а, б, в, г, г) та 1073 К (а', б', в', г', г') для вуглецевих волокон ТГН-Т з температурою кінцевої термообробки 1123 К (а, а'); 1873 К (б, б'); 2273 К (в, в'); 2573 К (г, г'); 2673 К (г, г').

На рис. 1.19 показано залежність сумарного газовиділення з волокон від температур випробувань 393-1073 К для температур карбонізації $T_k = 1123-2673$ К. Залежність має лінійний характер для всіх температур випробувань. Результати, що представлені на рис. 1.19 показують, що зі збільшенням температури випробувань сумарна інтенсивність газовиділення з поверхні волокон збільшується, а зі збільшенням температури карбонізації – зменшується. Це пов'язано з упорядкуванням структури волокна, зменшенням дефектів (внаслідок чого зменшується кількість твердих кисневих комплексів, утворених на поверхні, сорбованих молекул), що приводить до зниження загальної інтенсивності газовиділення з волокон.

Із розподілу інтенсивностей піків у спектрі відносно максимального (рис. 1.18) видно, що для температури кінцевої термообробки $T_k = 1123$ К максимальним є пік маси 28 (100%) за всіх температур випробувань. Пік маси 2 за температур до 873 К не перевищує 20%, але за 873 та 1073 К становить 60 та 80% відповідно. Пік маси 18, навпаки, за температури 393 К значний (64%), а під час збільшення температури випробувань становить не більше 20%. Внесок піку 44 коливається в межах 40-60%.

Для температури кінцевої термообробки 1873 К максимальним є пік маси 28 (100%) за всіх температур випробувань, крім 393 К, за якої максимальний пік – 18. Пік маси 2 за температури 393 К становить 25%, за температури 473-873 К – до 15%, за температури 1073 К – 40%. Внесок інтенсивностей піків мас 18 та 44 зі збільшенням температури випробувань складає близько: 100, 70, 60, 50, 30, 10% та 45, 75, 80, 80, 65, 35% для температур 373, 473, 573, 673, 873, 1073 К відповідно.

Для температури кінцевої термообробки 2273 К максимальним є пік маси 28 (100%) за всіх температур випробувань. Пік маси 2 за температури 393 і 1073 К складає ~ 15%, за температури 473-873 К – від 5 до 10%. Зі збільшенням температури випробувань внесок інтенсивностей піків мас 18 та 44 становить: 45, 40, 25, 28, 30, 50% та

10, 8, 20, 20, 20, 22% для температур 373, 473, 573, 673, 873, 1073 К відповідно.

Для температури кінцевої термообробки 2573 К зі збільшенням температури випробувань внесок інтенсивностей піків складає: для маси 2 – 20, 15, 10, 6, 6, 20%; для маси 18 – 100, 100, 80, 60, 40, 30%; для маси 28 – 80, 90, 100, 100, 100, 100%; для маси 44 – 7, 7, 15, 20, 25, 30% для температур 373, 473, 573, 673, 873, 1073 К відповідно.

Для температури кінцевої термообробки 2673 К максимальним є пік маси 28 (100%) за всіх температур випробувань, крім 1073 К, за якої максимальний пік відповідає масі 2. Внесок інтенсивностей піків мас 2, 18 та 44 зі збільшенням температури випробувань складає: 10, 22, 30, 85, 90, 100%; 95, 60, 40, 30, 10, 10% та 40, 30, 15, 18, 4, 2% для температур 373, 473, 573, 673, 873, 1073 К відповідно.

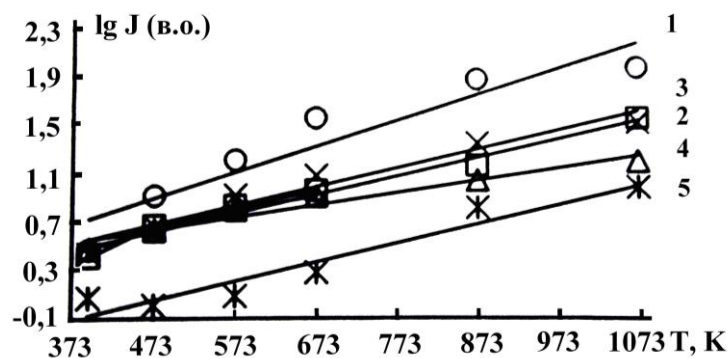


Рис. 1.19. Залежності сумарного газовиділення від температури випробувань для вуглецевих волокон із T_k : 1123 К (1), 1873 К (2), 2273 К (3), 2573 К (4), 2673 К (5).

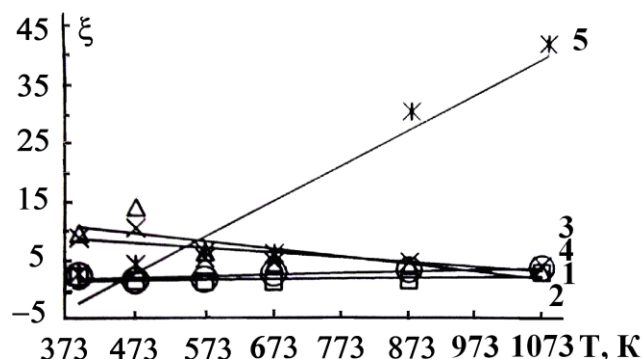


Рис. 1.20. Залежність співвідношення інтенсивностей піків 28 та 44 від температури випробувань для вуглецевих волокон із T_k : 1123 К (1), 1873 К (2), 2273 К (3), 2573 К (4), 2673 К (5).

На рис. 1.20 показано графік зміни співвідношення інтенсивностей піків мас 28 (CO^+) та 44 (CO_2^+) під час зміни температури випробувань для температур кінцевої термообробки 1123-2673 К. Як видно з рис. 1.20, за $T_k = 2673$ К це співвідношення ξ різко зростає зі збільшенням температури випробувань до 873-1073 К. За цих температур значно зростає інтенсивність газовиділення молекулярного йону з масою 28, у той час як інтенсивність йону 44 залишається практично незмінною. Це вказує на те, що в результаті термообробки на поверхні утворюються комплекси з СО високої стійкості, які розкладаються за підвищених температур випробувань.

Отже, відпал волокон за різних T_k сприяє утворенню комплексів різного складу та стійкості, наявність яких визначає активність поверхні волокон.

1.10.4. Енерго-мас-спектральний аналіз

Методика дослідження. Енерго-мас-спектри знімали на приладі ЭМАЛ-2, який мав розв'язувальну здатність 2000; інтервал вимірювання за масовими числами 1-500; частоту разової або безперервної роботи джерела йонів 25 Гц; локальність плями 50 мкм; густина потоку випромінювання $2 \cdot 10^4$ ГВт/м². За такої густини потоку випромінювання енергія, яка внесена лазерним імпульсом на поверхню твердої речовини, викликала в місці взаємодії миттєве випаровування і повну йонізацію речовини.

1.10.4.1. Енерго-мас-спектральний аналіз вихідних та механічно активованих вуглецевих волокон (результати та обговорення)

Поверхневі комплекси є стійкими твердими комплексами, які руйнуються під час нагрівання з утворенням певної суміші СО/СО₂. Якщо поверхня сильно дефектна, можливе утворення комплексів $[\text{C}_3(\text{O})_2]_n$. У вуглецевих волокнах, які мають значну кількість дефектів, відбувається дифузія реагуючих газів (H_2 , O_2) до внутрішніх ділянок.

Це підтверджується результатами енерго-мас-спектрального аналізу. На рис. 1.21 показаний енерго-мас-спектр за температур 303, 573 і 1173 К після хімічної і механічної активації (вихідного волокна), після додаткової 5 хв. механічної активації в МРП-1 (7000 об./хв.) та додатково в кульовому млинку графітованого волокна ТГН-Т-2400 ($T_k = 2673$ К). Як видно з рис. 1.21, розподіл летких вуглецевих волокон під час їх лазерного опромінювання близький до термічного піролізу, але під час лазерного піролізу вуглецевих волокон виявлені леткі сполуки з більш високими молекулярними масами, ніж під час термічного піролізу. Так, для вихідного вуглецевого волокна (рис. 1.21а) лазерне опромінювання за температури 303 К викликає появу інтенсивних піків молекулярних йонів з масовими числами 2 (H_2^+), 18 (H_2O^+), 28 (CO^+), 42 ($(CH_2)_3^+$), 44 (CO_2^+), менш інтенсивних піків з масовими числами 26 (CH_2^+), 51 ($C_4H_3^+$), 54 ($C_4H_6^+$), 58 ($C_4H_{10}^+$), 67, 68 ($C_3O_2^+$), 80 ($(C_2O)_2^+$), 88 ($(CO_2)_2^+$), 100 ($C_3O_4^+$) та піків малої інтенсивності з масовими числами 12 (C^+), 14 (C^+ , CH_2^+ , N^+), 16 (CH_4^+ , O^+), 32 (O_2^+), 40 (C_2O^+), 84 ($(CO)_3^+$). Додаткова 20 хв. механічна активація в МРП-1 (рис. 1.21) та лазерне опромінювання волокна опісля за температури 303 К практично не змінює інтенсивності піків з масовими числами 18, 28, 42, 44, 58, 68, 80, 88, 100, в той же час зменшується пік маси 2, 26 і зростає пік мас 12, 14, 16. Враховуючи, що інтенсивність піку 32 (O_2^+) не змінюється, можна віднести пік маси 16 виключно до CH_4^+ . Почергова дія на вуглецеві волокна механічної активації (МРП-1) та термічних (температура випробування під час лазерного опромінювання 573 (рис. 1.21 б) і 1173 К (рис. 1.21 в) чинників певною мірою збільшує інтенсивність піків з масами 2, 18, 28, 44, але у більшій мірі – інтенсивність піків з масами 12, 16, 26, 32, 51, 54, 58, 66, 68, 80, 84, 88, 100. Додаткова (після МРП-1) 70 год. механічна активація вуглецевого волокна в кульовому млинку під час лазерного опромінювання зразка приводить (рис. 1.21 г) до практичної незмінності піків з масами 18, 28, 42, 44, 92 (толуол), 94 (фенол), зростанню піків з масами 2, 12, 16, 26, 32, 40, 52 ($(CH)_4^+$), 52 ($(CO)_2^+$), 58, 59, 60 ($C_2(H_2O)_2^+$), 64 (C_4O^+),

68, 88, 100.

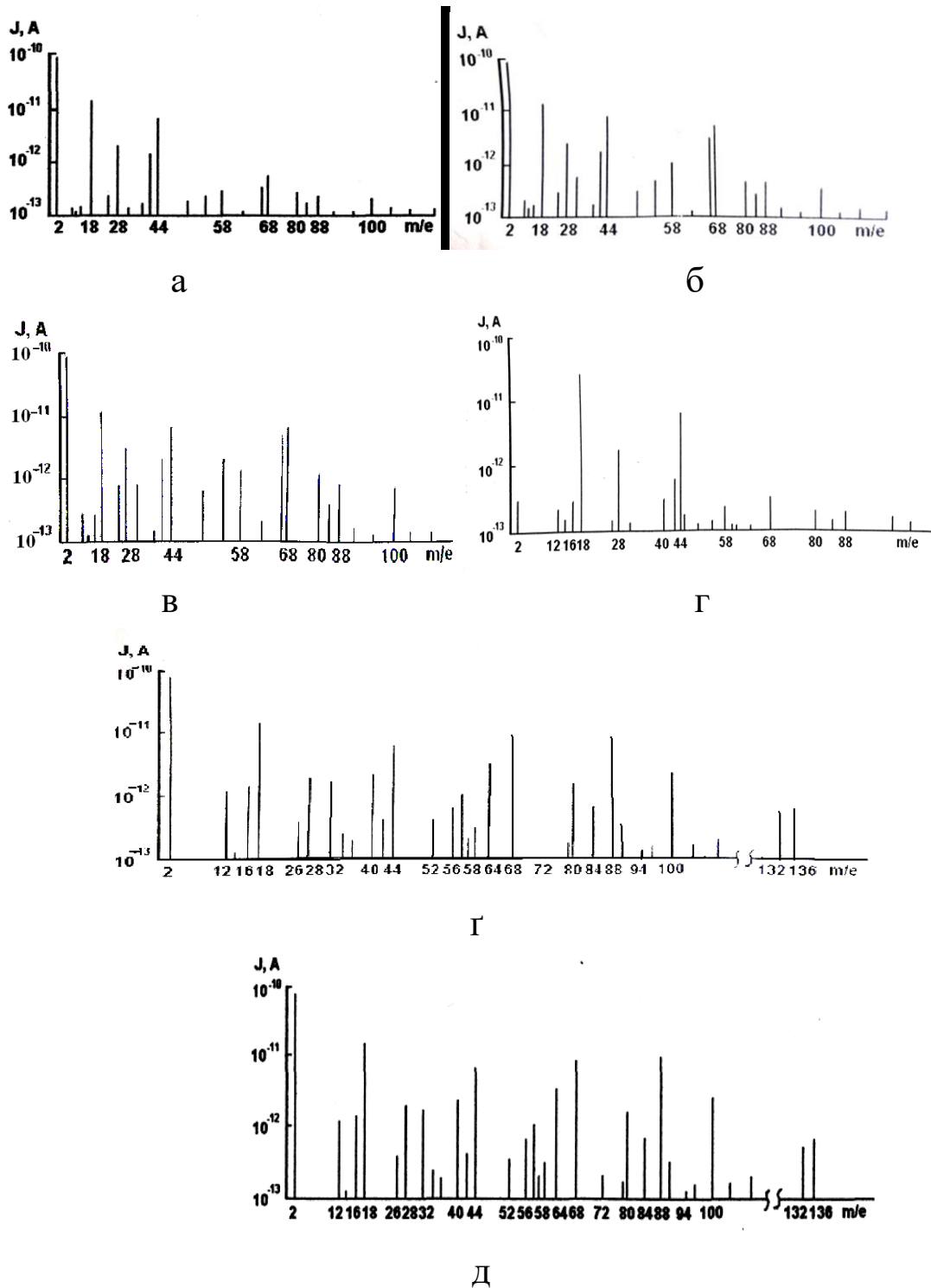


Рис. 1.21. Енерго-мас-спектр графітованого ($T_K = 2673\text{ K}$) вуглецевого волокна ТГН-Т-2400 (LM) після хімічної та термічної (723-2673 K в N_2) активації (вихідне волокно) (а) та першої додаткової 5 хв. механічної активації в МРП-1 (7000 об./хв.) (б-д) та другої механічної активації 70 год. (г) та 100 год. (д) в кульовому

млинку під час лазерного опромінення вуглецевих волокон за температур: а, г, г – 303 К; б, д – 573 К; в – 1173 К.

З'явилися нові піки з масами 34 (O_2^+), 36 (C_3H^+), 72 ($C_2O_3^+$), 79 ($(C_2O)_2^+$), 90 ($(CO_2H)_2^+$), 106 (?), 114 (?), 132 ($(CO_2)_3^+$), 136 ($(C_3O_2)_2^+$).

Збільшення додаткової механічної (100 год.) активації в кульовому млинку та термічної дії (573 К) під час лазерного опромінювання мало змінює енерго-мас-спектр вуглецевого волокна (рис. 1.21 д).

Звертає увагу на себе відсутність в енерго-мас-спектрах піків з масами 1 (H^+) та 17 (OH^+), що свідчить про дисоціаційний характер термічного піролізу H_2 і H_2O . Таким чином, зростання піків молекулярних йонів з масами 28 (CO^+) і 44 (CO_2^+) під час термічного піролізу вуглецевих волокон і термомеханічного впливу пов'язане з розпадом складних кисневих комплексів C_2O , C_2O_3 , C_3O_2 , $(C_2O)_2$, $(CO)_2$, $(CO_2)_2$, C_3O_4 , C_4O , $(CO_2)_3$, $(C_3O_2)_2$, виявлених під час лазерного опромінювання вуглецевих волокон, і вторинними хімічними реакціями за участю водневих і воднево-кисневих сполук, скалками біолефільних і ацетиленових вуглеводнів (останні виявлені під час термічного методу випробування).

1.10.5. Електронні мікроскопічні дослідження

Методика дослідження. Поверхні зразків тертя і ВВ досліджували на растровому електронному мікроскопі РЕМ-200 із здатністю до розрізнення об'єкту 30-50 нм та збільшенням від 20 до 26000. Збільшення змінювали ступенево з компенсацією під час зміни прискорюючої напруги і за цифрової реєстрації. Зразки знімали у звичайному режимі та з використанням «у»-модуляції. Рівень «у»-модуляції підбирали візуально по знімальному об'єкту (при необхідності навмисно збільшували рівень «у»-модуляції для виявлення ефекту і границі розділу фаз). Поверхня зразка перед зйомкою ретельно очищалася розчином калій дихромату і етиловим спиртом. Зразки, які мали великий питомий електричний опір, під дією електронного пучка заряджалися, що приводило до викривлення

зображення об'єкту. З метою зняття електричного заряду поверхні таких зразків покривалися шаром золота товщиною 10-15 нм. Термічне напилення золота проводили за допомогою вакуумного універсального посту ВУП-4. Для дослідження поверхонь тертя і ВВ в мікроскопі на просвічування зразки отримували шляхом зрізу на ультрамікротомі УМТП-4. Зрізи виконували скляними і алмазними зрізувачами за подачі 0,01-0,012 мкм і лінійній швидкості різання 1,5-2,0 мкм/с. Досліди проводили на зразках у вигляді: дисків $D = 50 \pm 1$ мм, $h = 3 \pm 0,3$ мм; циліндрів $D = 10 \pm 0,2$ мм, $h = 10 \pm 0,2$ мм і втулок $D = 50 \pm 0,2$ мм, $d = 40 \pm 0,2$ мм, $h = 10 \pm 0,2$ мм.

1.10.5.1. Електронно-мікроскопічні дослідження волокон та твердих колоїдних систем (результати та обговорення)

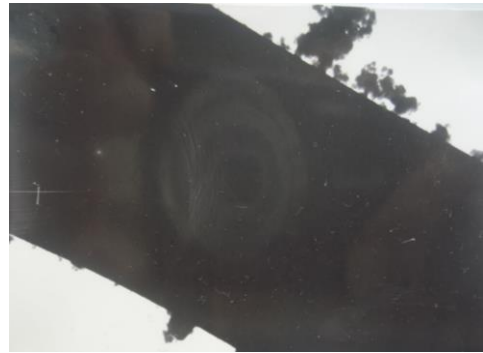
1. Механічна активація вуглецевих волокон приводить до їх змін: аморфні вихідні волокна набувають структурованої форми (рис. 1.22-1.24), при цьому ступінь досконалості залежить від температури карбонізації та графітації [1123 К (рис. 1.22), 2673 К (рис. 1.23, 1.24)], при цьому для графітованих вуглецевих волокон на основі ПАН-волокна (рис. 1.24) ця досконалість структури перевищує вуглецеві волокна на основі ГЦ-волокна (рис. 1.24). Сама поверхня волокон теж визначається температурами карбонізації 1123 К [УТМ-8, світлина (а)]; 2673 К [ТГН-2м, світлина (б)]; 2673 К [ВМН-4, світлина (в)]; 2673 К [ЛУ-2, світлина (г)]. (рис. 1.25), а також типом вихідного волокна [ГЦ (а,б); ПАН (в,г)] та властивостями вуглецевих волокон [LM (а, б); НМ (в); НТ (г)]. Як видно із світлин (рис. 1.25), поверхні вуглецевих волокон на основі ПАН (в, г) більш шорсткі і дефектні, ніж на основі ГЦ (а, б), при цьому з підвищенням температури карбонізації і графітації ця властивість поверхні зростає.

2. Структура поверхонь зразків тертя твердих колоїдних систем визначається довжиною та розподілом за довжинами вуглецевих волокон (рис. 1.26). Перехід від волокон «нескінченної» довжини (а) до довгих (б), середніх (в) до коротких (г) (мікрометричних) волокон ущільнює колоїдну систему, але за

надкоротких (нанометричних) волокон колоїдна система стає неструктурованою (д).



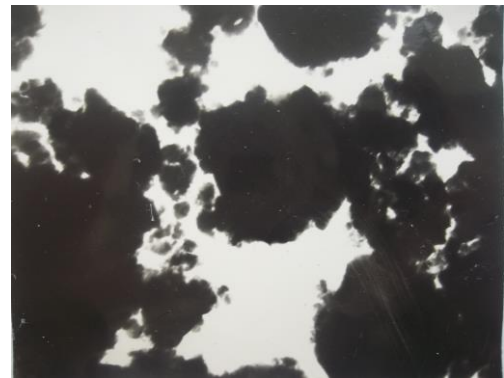
а



г



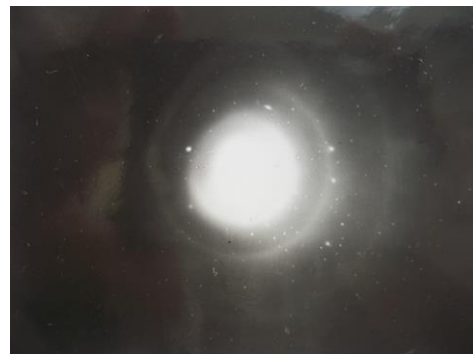
б



г



в



д

Рис. 1.22. Електронні мікросвітлинні карбонізованого ($T_k = 1123 \text{ K}$) вуглецевого волокна УТМ-8 (ГЦ; LM) до (а, б, в) та після (г, г, д) механічної активації 6 хв. у ножовій дробарці МРП-1 (7000 об./хв.) + 200 год. у КМ: а,г – вуглецеві волокна [а – ($\times 2800$); г – ($\times 3200$)]; б, г – торець волокна ($\times 18000$) [б – вихідного волокна; г – волокна з частинками дроблення після активації]; в, д – електрограми торців волокон.

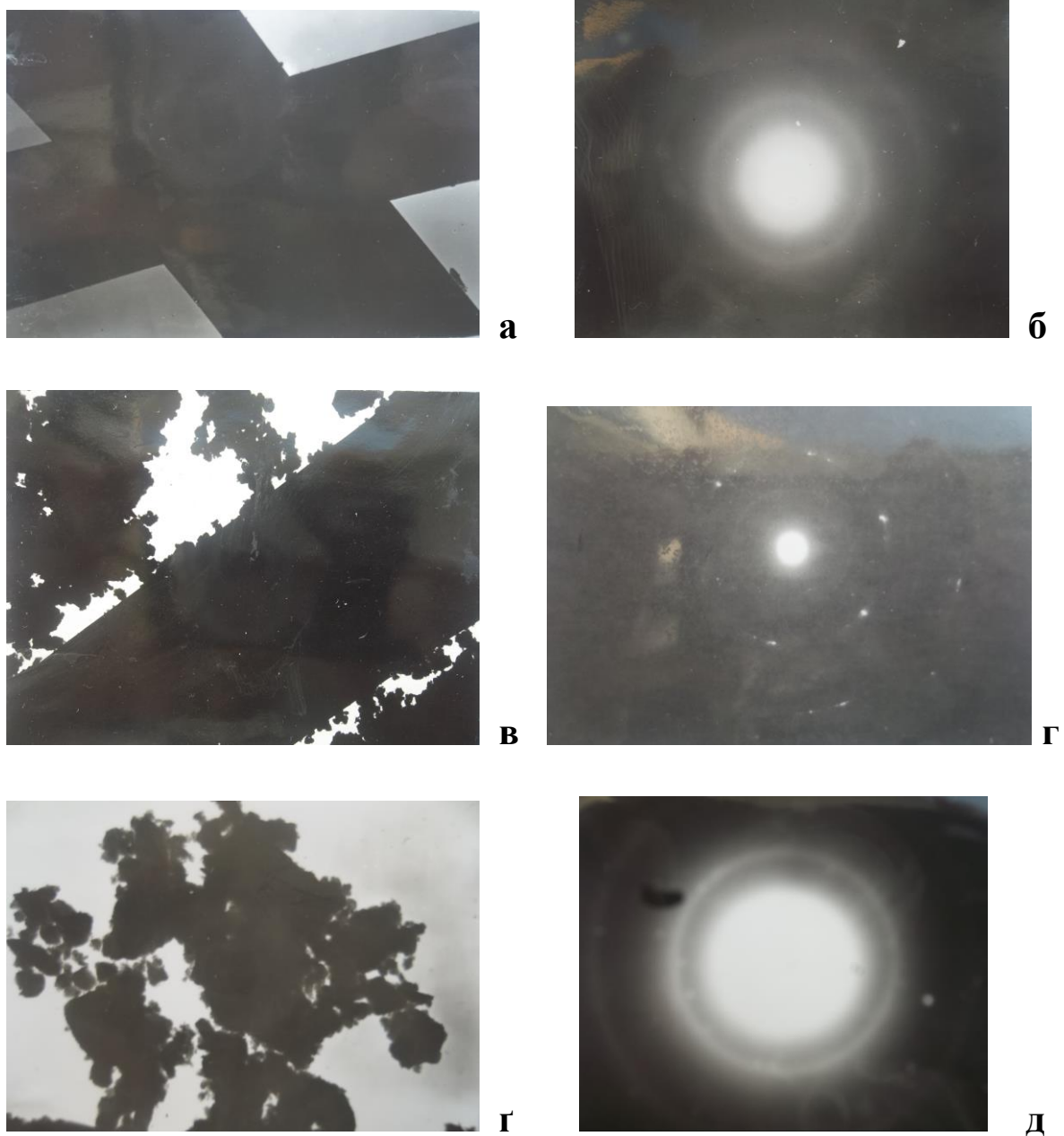


Рис. 1.23. Електронні мікросвітлинні графітованого ($T_k = 2673 \text{ K}$) вуглецевого волокна ТГН-2м (ГЦ; LM) до (а, б) та після (в, г, г, д) механічної активації 6 хв. у ножовій дробарці МРП-1 (7000 об./хв.) + 200 год. у КМ: а, в – вуглецеве волокно ($\times 3250$); г – торець волокна (в) з частинками дроблення ($\times 10000$); б, г, д – електрограми торців волокна.

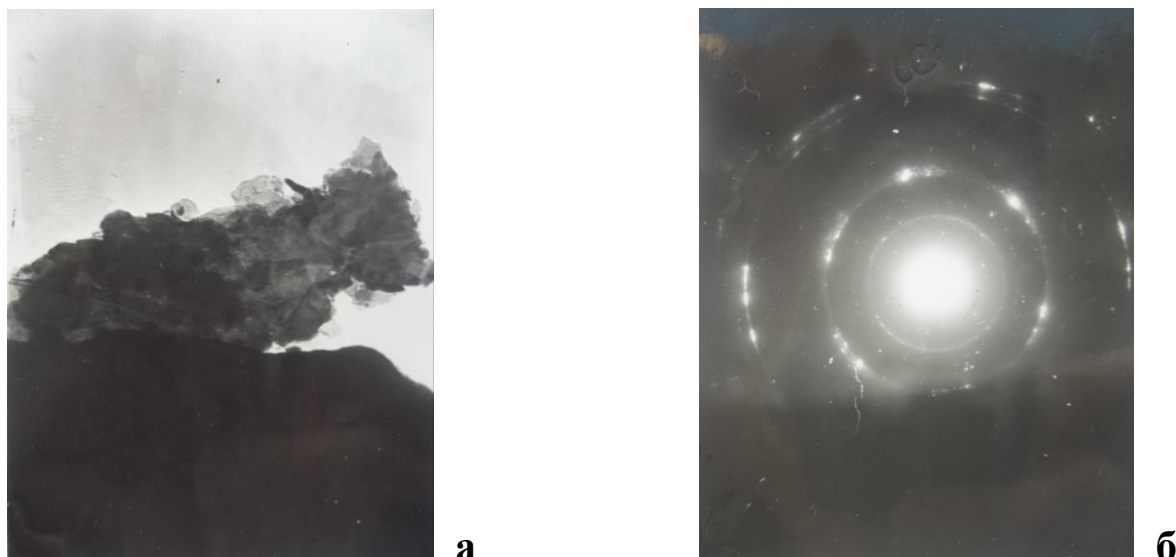


Рис. 1.24. Кристаліт графітового утворення графітованого ($T_k = 2673 \text{ K}$) волокна ВМН-4 (ПАН; НМ) (вигляд з торця) (а) та електронограма його з торця (б) після механічної активації 6 хв. у ножовій дробарці МРП-1 (7000 об./хв.) та 200 год. у КМ.

Сама структуризація твердих колоїдних систем, окрім природи механічно активованих, подрібнених волокон (вуглецеві, базальтові тощо) з певними параметрами гамма-розподілу, чи розподілу Вейбулла, визначається природою дисперсійного середовища – полімерною матрицею (рис. 1.27, 1.28), при цьому матриця, що затиснута між волокнами, видозмінюється (рис. 1.29). На мікросвітлині (1.30) видно волокна $d_v = 8-13 \text{ мкм}$, $l = 27-37 \text{ мкм}$, частинки MoS_2 $d_n = 4-8 \text{ мкм}$ та розтріскана від напружень ділянка полімерної матриці $l_{Mi} = 18-24 \text{ мкм}$, що затиснута між волокнами та частинками MoS_2 . Мілкі скалки від волокон розміром $2,1-9,3 \text{ мкм}$ разом з відносно довгими волокнами об'єднуються в конгломерати розміром $22,8-28,5 \text{ мкм}$ (рис. 1.30).

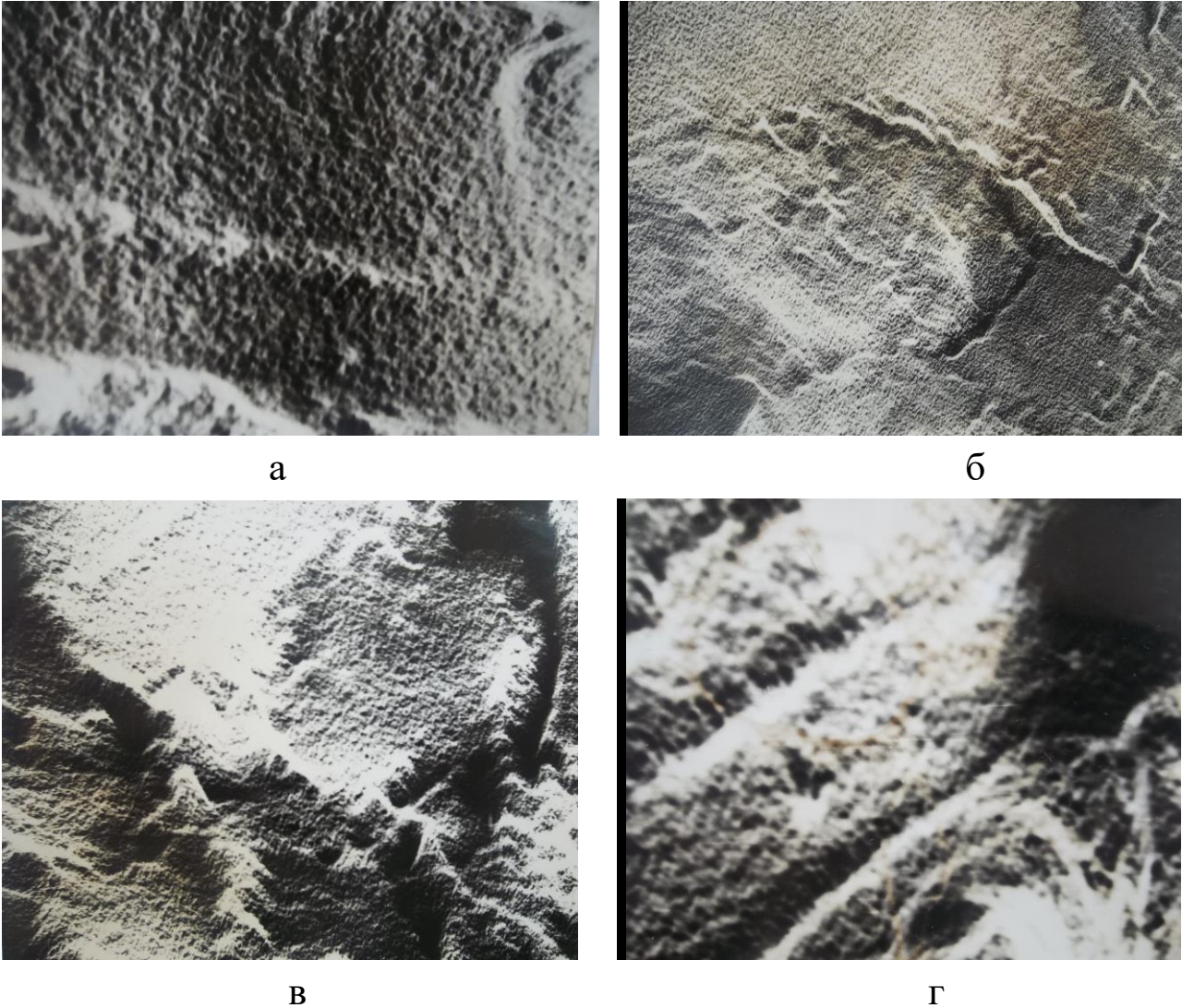
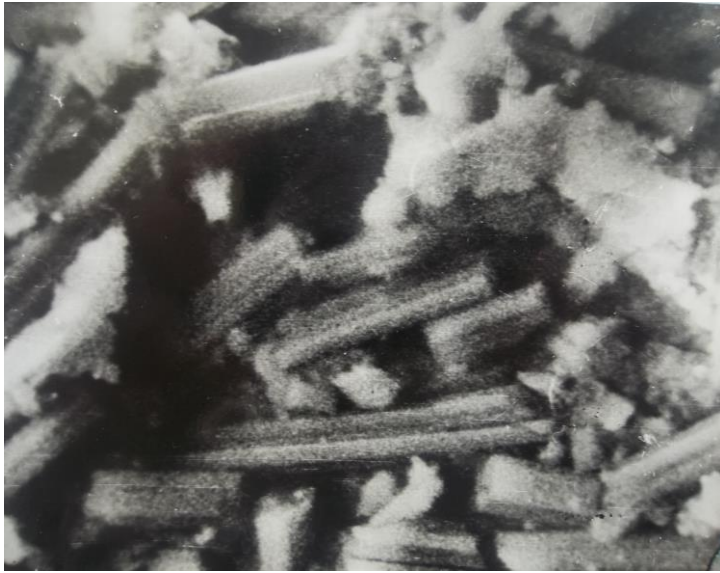


Рис. 1.25. Електронні мікросвітлини поверхні графітованого ($T_k = 2673$ К) ТГН-2м (LM) (б), карбонізованого ($T_k = 1123$ К) УТМ-8 (LM) (а), графітованого ($T_k = 2673$ К) ВМН-4 (НМ) (в) та графітованого ($T_k = 2673$ К) ЛУ-2 (НТ) (г) волокон у складі твердої колоїдної системи на основі ароматичного поліаміду після тертя зразка системи за 543 К по сталі 10Х18Н9Т ($HV = 1,4$ ГПа; $Ra_0 = 0,09$ мкм); схема контакту «напівсфера-площина» з діаметром $d_0 = 3$ мм плями припрацювання; $P_0 = 14,2$ МПа; $N_i = 100$ Н; $v = 0,8$ м/с.



a



б



B



Г



Г

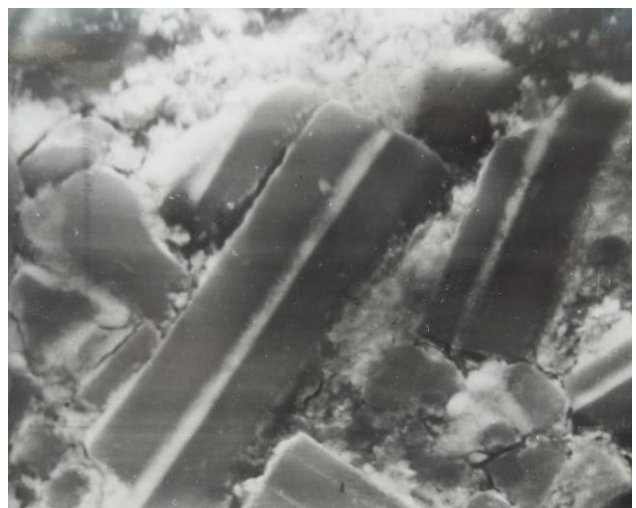
Рис. 1.26. Електронна мікросвітлина структури поверхонь зразків (після тертя) твердої колоїдної системи на основі епоксидної + фенолоформальдегідної смол (1:1) (а), політетрафлуоретилену (б, в, г, г) та дисперсними фазами з вуглецевих волокон 50% МТ (а) і 20% LM (б, в, г, г) з довжиною l_B [мкм]: а – ∞ ($\times 600$); б – 16-92 ($\times 1098$); в – 12-58 ($\times 550$); г – 4-12 ($\times 1830$); г – 0,2-2 ($\times 4000$).



а



б

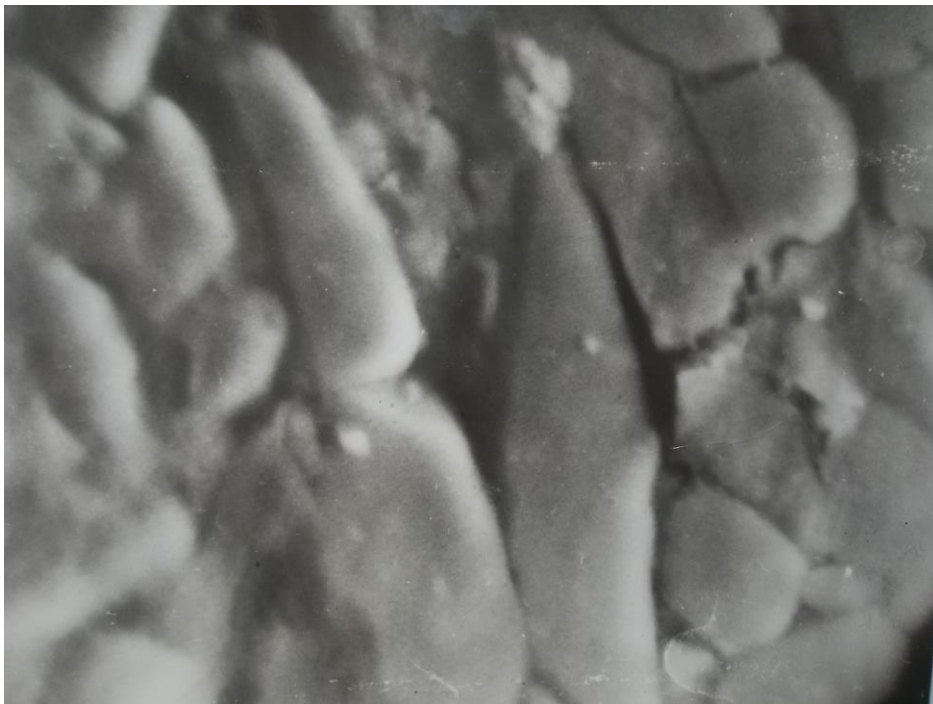


в

Рис. 1.27. Електронна мікросвітлина поверхні тертя зразків щільно упакованої твердо колоїдної системи на основі політетрафлуоретилену + 35% дисперсної фази з карбонізованого ($T_k = 1123 \text{ K}$) вуглецевого волокна: а – загальний вигляд ($\times 720$); б, в – фрагменти поверхні [б – ($\times 1510$); в – ($\times 1800$)].



а

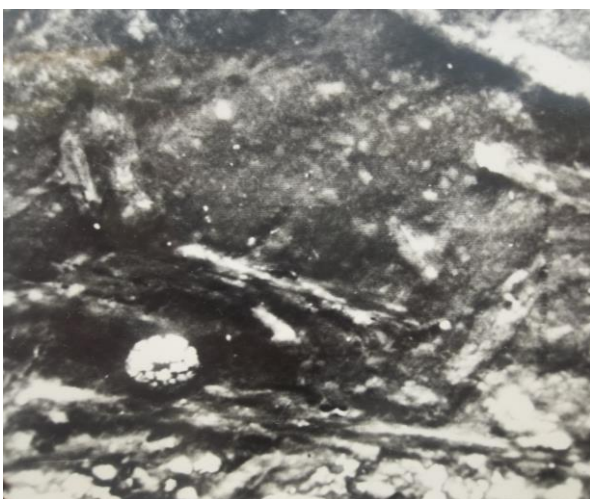


б

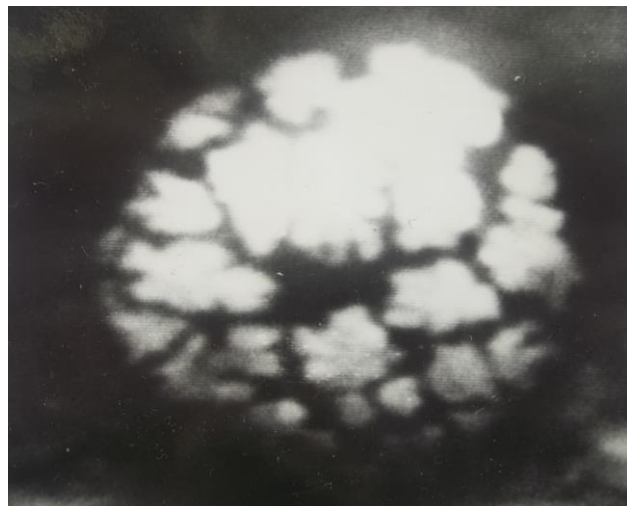
Рис. 1.28. Електронні мікросвітлини поверхонь зразків тертя твердих колоїдних систем на основі ароматичного поліаміду фенілон С-2 + 20% графітованих ($T_k = 2673\text{ K}$) вуглецевого волокна ВМН-4 (НМ) ($\times 2048$) та на основі політетрафлуоретилену + 15% базальтового волокна + 5% колоїдного графіту С-1 ($\times 1425$).



Рис. 1.29. Електронна мікросвітлина ($\times 2150$) поверхні тертя зразка твердої колоїдної системи флубон ДМ-1 на основі політетрафлуоретилену та 25% двокомпонентної дисперсної фази [15% карбонізованого ($T_k = 1123$ К) вуглецевого волокна (ГЦ; LM) + 10% порошку MoS_2]. Умови випробувань: схема контакту «на півсфера-площина» зразок флубон ДМ-1 – сталь 45 (НВ = 4,2 ГПа; $Ra_0 = 0,09$ мкм); $N_i = 100$ Н; $v = 0,8$ м/с; $T = 373$ К; $S = 18$ км.



а



б

Рис. 1.30. Електронна мікросвітлина поверхні тертя зразка твердої колоїдної системи на основі поліоксадіазолу + 20% частинок дисперсної фази з графітованого ($T_k = 2673$ К) низькомодульного вуглецевого волокна ТГН-2м: а – ($\times 420$) поверхня зразка; б – ($\times 2313$) окрема частинка конгломерату.

3. Формування щільно упакованої структури твердої колоїдної системи залежить від тривалості попереднього подрібнення та вмісту вуглецевого волокна в дисперсійному середовищі. На рис. 1.31 показана залежність діелектричної проникності та тангенса кута електричних втрат зразка твердої колоїдної системи на основі ПТФЕ + 20% карбонізованих волокон (КВ) від часу змішування ПТФЕ з волокном довжиною 2-20 см (криві 1 і 3) в дробарці МРП-1 та від часу їх попереднього подрібнення і наступного змішування зразків твердої колоїдної системи 5 хв. у цій же дробарці. Мінімальні значення ϵ' та $\text{tg } \delta$ за $\tau \rightarrow \text{min}$ пов'язані з існуванням контакту між довгими волокнами. Як видно з рис. 1.31, ці показники зростають із збільшенням часу подрібнення зразків твердої колоїдної системи і волокон, а потім різко зменшуються, внаслідок формування оптимальної структури, при цьому цей процес завершується за 20 хв. змішування твердої колоїдної системи з відносно довгими волокнами та за 5 хв. змішування під час введення КВ, які 10 хв. попередньо були подрібнені. На підставі цих даних для отримання композицій колоїдної системи була вибрана оптимальна технологія з 10 хв. попереднього подрібнення карбонізованих волокон + 5 хв. змішування зразків твердої колоїдної системи.

Відомо, що динамічний модуль пружності ПТФЕ (E^*) від вмісту КВ, при вмісті їх до 3-4% E^* знижується, під час збільшення вмісту КВ від 4% і більше - E^* збільшується. Максимальний ефект пониження динамічного модуля пружності ПТФЕ спостерігається за температур 303-305 К. Враховуючи, що динамічний модуль пружності карбонізованого волокна приблизно у 100 разів вищий порівняно з ненаповненим ПТФЕ, то можна очікувати безперервного збільшення E^* ПТФЕ під час зростання вмісту КВ в композиції колоїдної системи за $C > 4\%$. На кривій тангенса кута механічних втрат $\text{tg } \delta^* - T$ у ділянці 300-306 К спостерігаються максимуми $\text{tg } \delta^*$. Тангенси кута механічних втрат за 302-304 К змінюються складним чином у залежності від масового вмісту дисперсної фази (С) (рис. 1.32, крива 1): до $C < 3-4\%$

максимуми зростають і за $C = 3-4\%$ досягають найбільших величин, до $C = 5-6\%$ максимуми різко зменшуються і за вмісту волокна від 6 до 15% проходять другу ділянку зменшення, а за $C \geq 15\%$ (об'ємна частка волокна $V_f \geq 0,196$) максимуми змінюються мало. Зміна тангенса кута механічних втрат від вмісту КВ за 352-354 К не має максимумів і крива $\text{tg } \delta^* - T$ має спадний характер.

Таку поведінку твердої колоїдної системи ПТФЕ + КВ можна пов'язати з трьома процесами: 1) аморфізацією ПТФЕ за рахунок руйнування кристалітів і паракристалітів (відомо, що за 300-420 К проходять релаксаційні процеси якраз у цих ділянках); 2) утворення квазірідких кристалітів; 3) утворення міжфазних шарів на поверхнях КВ, які різко відрізняються від полімерного дисперсійного середовища за в'язкопружними властивостями.

За низького вмісту КВ в умовах, коли структурний каркас несформований і, відповідно, не створені умови для швидкого відведення тепла під час охолодження зразка твердої колоїдної системи в процесі термообробки зразків, переважають процеси аморфізації полімеру, які досягають максимуму за вмісту $\sim 3-4\%$ КВ. За $C > 3-4\%$, незважаючи на те, що частка аморфної фази продовжує зростати (про що свідчить різке зниження $\text{tg } \delta^*$ за 353 К (рис. 1.32, крива 2, 3), значно зростає частка міжфазних шарів, які зменшують дефектність структури полімеру. В межах $C = 6-12\%$ ці два процеси врівноважені. За $C > 12\%$ знову різко зменшується $\text{tg } \delta^*$ за рахунок утворення квазірідких кристалітів. За $C \geq 15\%$ завершується утворення оптимальної структури твердої колоїдної системи, що повинно відповідати максимальній зносостійкості зразків, причому графітоване волокно (рис. 1.32, крива 3) у більшій мірі знижує $\text{tg } \delta^*$, ніж карбонізоване (рис. 1.32, крива 2).

Такі результати відрізняються від відомих, що пов'язано з хімічно-механо-активаційною технологією отримання досліджених твердих колоїдних систем. Зміна природи дисперсійного середовища безумовно буде змінювати ці закономірності та оптимальний вміст КВ.

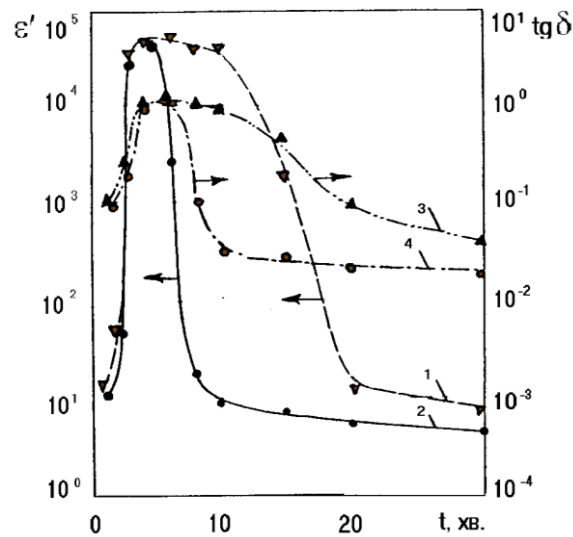


Рис. 1.31. Залежність діелектричної проникності ε' (1, 2) та тангенса кута електричних втрат $\text{tg } \delta$ (3, 4) зразків твердої колоїдної системи на основі ПТФЕ + 20% КВ від часу змішування τ_1 колоїдної системи з волокнами довжиною 2-20 мм (1, 3) в дробарці МРП-1 (7000 об./хв.) та від часу попереднього подрібнення τ_0 волокон і наступного змішування 5 хв. (2, 4) в МРП-1.

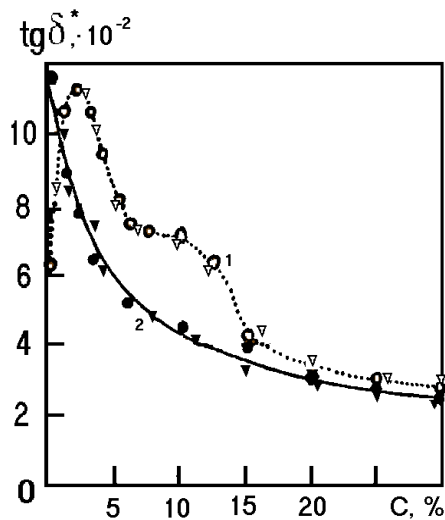


Рис. 1.32. Залежність максимуму тангенса кута механічних втрат $\text{tg } \delta^*$ зразків твердої колоїдної системи на основі ПТФЕ за 303 ± 1 К (1) та тангенса кута механічних втрат $\text{tg } \delta^*$ за 353 ± 1 К (2) від вмісту дисперсної фази – ВВ під час подрібнення волокон 10 хв. і змішуванні твердої колоїдної системи 5 хв. (\blacktriangledown ; ∇ – ПТФЕ + ТГН-Т ($T_K = 1123$ К); \bullet ; \circ – ПТФЕ + УТМ-8-1с ($T_K = 1123$ К)).

1.10.6. Термографічні дослідження

Методика дослідження. Термографічні дослідження проводили на дериватографі марки «Ф.Паулік-І.Паулік-Л.Ердей», «Сетарам» і на приладі ФПК-59 під час нагрівання зразків із швидкістю 2,5; 5 і 7,5 К/хв. до температури 1270 К в атмосфері сухого повітря, кисню, гелію і азоту. Швидкість продувного газу – 15 мл/хв. Тиглі були виконані із платини, кварцевого скла і порцеляни. Наважка дорівнювала $0,03 \pm 0,0002$ г, $0,2 \pm 0,0002$ г для термодинамічного аналізу, $(1,3-1,45) \pm 0,0002$ г (монолітні зразки) і $0,7 \pm 0,0002$ г (порошок) для ізотермного аналізу. У разі проведення тільки термогравіметричного аналізу наважка дорівнювала $0,1 \pm 0,0001$ г. Зміна заданої температури дорівнювала 0,1 К. Термопари ХК були поміщені в чохли з кварцевого скла товщиною 0,2 мм. Еталонами були порошок Al_2O_3 , MgO і термооброблений за температури 1273 К кокс.

1.10.6.1. Термографічний аналіз (результати та обговорення)

А) перша технологічна схема одержання вуглецевих волокон

Знімали термограми і термогравіограми:

- 1) вихідних вуглецевих волокон на основі ГЦ-тканини;
- 2) після динамічного відпалу від 293 К до 943 К зі швидкістю 0,05-0,07 К/с;
- 3) статичного відпалу 20 год. за температур 423 К або 523 К;
- 4) після 5, 20, 50, 100, 200, 344 і 1050 год. подрібнення в кульовому млинку (КМ).

Подрібнені матеріали теж піддавали статичному або динамічному відпалу. Цикли «відпал – подрібнення» чергували. Характерні термограми і термогравіограми показані на рис. 1.34-1.36. Оброблені експериментальні дані для першої технологічної схеми одержання вуглецевих волокон приведені в табл. 1.8. Хімічно модифіковані вуглецеві волокна попередньо подрібнювали в МРП-1 (7000 об./хв.) до насипної густини $\rho = 40-460$ кг/м³ (вихідні волокна).

На термограмах спостерігається 1 ендоефект і 1 екзоефект (рис. 1.33-1.35). Для 5-50 год. подрібнення спостерігається 3 екзоефекти (рис. 1.34). Мінімум ендоефекту відповідає втратам

вільної і зв'язаної води та перетворень гідроксильних груп за $T_k = 365-400$ К (табл. 1.8). Подрібнення ТГН-2м 344-1050 год. (рис. 1.33) викликає виникнення ендоефекту, який не зникає і після динамічного відпалу, що доводить про гідрофілізацію поверхні графітових матеріалів під час подрібнення більше 300 год. Тривалий статичний відпал за 423-523 К приводить до зникнення ендоефекту і, навпаки, – динамічний відпал від 293 до 940 К із швидкістю підвищення температури 0,05-0,07 К/с мало впливає на прояв ендоефекту.

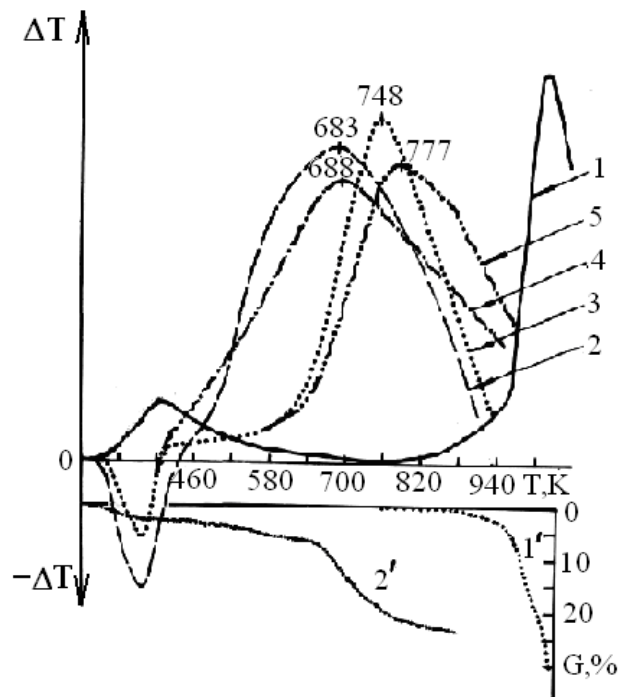


Рис. 1.33. Термограма (1-5) та термогравіограма (1', 2') графітованого волокна ТГН-2м (LM; ГЦ; $T_k=2673$ К): 1,1' – вихідне; 2,2' – вихідне (1,1') після 344 год. механічної активації в КМ; 3 – те ж саме, що й (2) + динамічний відпал від 293 до 943 К зі швидкістю 0,05-0,07 К/с; 4 – вихідне (1) після 1050 год. механічної активації в КМ; 5 – те ж саме, що й (4) + динамічний відпал за режимом (3).

Термографічний аналіз подрібнених графітованих волокон ТГН-2м (рис. 1.33-1.35, табл. 1.8) виявляє екзоэффект, початок якого зменшується від 825 до 422 К, а максимуми – від 998 до 676 К в залежності від тривалості механічної дії від 0 до 1050 год. та різних термомеханічних маніпуляцій. Ймовірно, на поверхні вуглецевих

волокон утворюються кисневі комплекси різного складу та стійкості до теплового впливу, що підтверджується ступінчатою кривою екзоефекту під час 5-50 год. подрібнення в КМ. Як видно з рис. 1.36, величини $T_{0\max}$ і T_{\max} залежать від тривалості механічної активації волокон в КМ як в режимі первинного, так і вторинного динамічного нагріву.

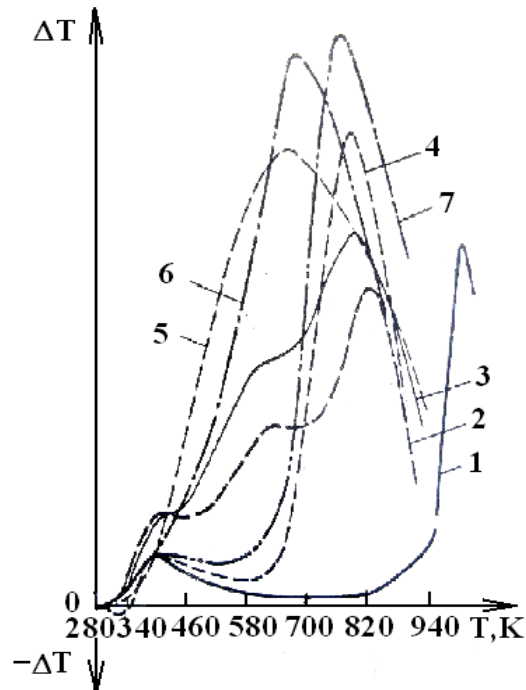


Рис. 1.34. Термограми графітованого ГЦ-волокна за 2673 К (CH_4) вуглецевого волокна ТГН-2м (LM): 1 – вихідне волокно (після хімічної технологічної активації + механічної активації в МРП-1); 2, 3, 5, 6 – волокно ТГН-2м після 5, 20, 100 та 200 год. відповідно механічної активації в КМ; 4, 7 – вихідне волокно після 20 та 200 год. відповідно механічної активації в КМ + динамічний відпал від 293 до 943 К із швидкістю збільшення температури 0,05-0,07 К/с.

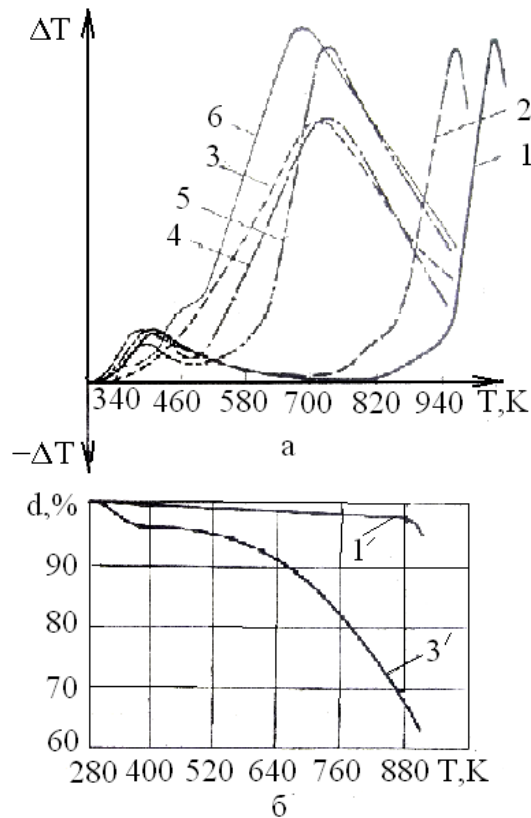


Рис. 1.35. Термограми (1-6) (а) та термогравіограми (1', 3') (б) графітованого ГЦ-волокна за 2673 К (CH_4) вуглецевого волокна ТГН-2м (LM): 1,1' – вихідне волокно (див. Б.21); 2,3,3' – вихідне (1) + 10 та 200 год. відповідно механічної активації в КМ; 4,5 – (3) + 20 год. динамічного відпалу за 423 К та 523 К відповідно; 6 – (5) + 200 год. повторної механічної активації в КМ.

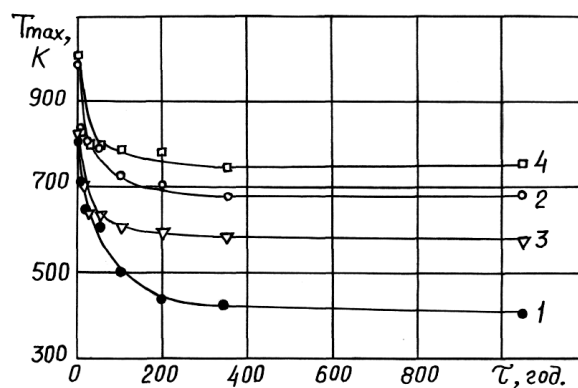


Рис. 1.36. Залежність початку (1,3) і максимуму (2,4) екзо ефекту під час нагрівання від часу механічної активації графітованого ($T_K=2673$ К) вуглецевого волокна ТГН-2м в КМ: 1,2 – первинне нагрівання; 3,4 – вторинне нагрівання.

Таблиця 1.8

Результати термографічного аналізу вуглецевих волокон (вихідні матеріали та після термічної і механічної дії активації)

Вуглецеве волокно	Термомеханічна активація	первинне нагрівання			вторинне нагрівання		
		T _{min} , К	T _{0max} , К	T _{max} , К	T _{min} , К	T _{0max} , К	T _{max} , К
УТ-4 (відмите) (ГЦ; T _к = 723 К)	1) вихідне	398	434	610	379	590	738
	2) (1) + 210 год. подрібнення в КМ	393	401	536	378	535	726
	3) (2) + 20 год. відпалу за 423 К	393	430	541	370	513	726
	4) (2) + 20 год. відпалу за 523 К	–	422	663	–	531	732
	5) (4) + 210 год. подрібнення в КМ	391	403	539	370	536	723
	6) (1)+1050 год. подрібнення в КМ	390	400	524	369	527	738
УТМ-8 (ГЦ; T _к = 1123 К)	1) вихідне	392	525	805	373	685	815
	2) (1) + 210 год. подрібнення в КМ	394	436	740	374	610	798
	3) (2) + 20 год. відпалу за 423 К	–	463	713	–	575	778
	4) (2) + 20 год. відпалу за 523 К	–	550	736	–	583	794
	5) (4) + 210 год. подрібнення в КМ	397	428	678	372	610	770
	6) (5) + 20 год. відпалу за 523 К+210 год. подрібнення в КМ	400	415	590	368	540	723
	7) (1) + 1050 год. подрібнення в КМ	398	405	718	370	625	773
ТГН-2м (ГЦ; T _к = 2673 К)	1) вихідне	–	825	998	–	828	1010
	2) (1) + 210 год. подрібнення в КМ	–	440	696	–	585	790
	3) (2) + 20 год. відпалу за 423 К	–	468	712	–	636	775
	4) (2) + 20 год. відпалу за 523 К	–	536	715	–	594	800
	5) (4) + 210 год. подрібнення в КМ	–	422	676	–	588	746
	6) (1) + 1050 год. подрібнення в КМ	388	428	688	378	587	777
ТМІ-3 (ГЦ; T _к = 2673 К; ТГН-2м + 12% покриття піровуглецем)	1) вихідне	–	776	919	–	659	920
	2) (1) + 210 год. подрібнення в КМ	385	418	595	–	530	690

Реакційна здатність подрібнених вуглецевих волокон графітованого волокна ТГН-2м з 12 % піровуглецевим покриттям (ТМП-3) до кисню повітря значно збільшується, про що говорить зсув екзоєфектів (табл. 1.8, рис. 1.35 а) у ділянці більш низьких температур.

Подальше відпалювання подрібнених волокон не призводить до повернення їх до стану рівноваги, що пояснюється утворенням стійких кисневих комплексів на поверхні волокон.

Термографічний аналіз графітованих за $T_k = 2673$ К вуглецевих волокон ТГН-2м (рис. 1.34) виявляє екзоєфект, початок якого T_{0max} припадає на ділянку температур > 340 К. У залежності від тривалості механічної активації (5-200 год.) в кульовому млинку (КМ) на поверхні вуглецевого волокна утворюються кисневі комплекси різного складу та ступеня стійкості до теплової дії, що підтверджується ступінчастою кривою $\Delta T = f(T)$ екзоєфекту.

Із зростанням тривалості механічної активації вуглецевого волокна ТГН-2м на поверхні волокна накопичуються кисневі комплекси, відпал яких відбувається все більше, і більше у низькотемпературній ділянці із збільшенням часу механічної активації. Температура відпалу цих комплексів зазвичай перевищує 423 К. Статичні теплові впливи за 523 К або динамічні від 293 до 943 К приводять до того, що начало (T_{0max}) та максимум (T_{max}) екзоєфектів зсуваються у більш високотемпературну ділянку. Цей ефект пояснюється високотемпературним відпалом кисневих комплексів до простих сполук CO, CO₂ тощо.

Таким чином, під час термомеханічної дії відбувається додаткова дво- і тривимірною циклізація, що рівносильна подальшому удосконаленню, турбостратних структур вуглецевих волокон. Такий процес, разом з тим, рівнозначний низькотемпературному відпалу дефектів і, відповідно, вирівнювання поверхні активованого вуглецевого волокна з надлишком компенсує зростання їх кількості та щільності від механічного впливу, а на такій мало дефектній поверхні суттєво будуть знижуватися непружні втрати твердого тіла,

що буде позитивно відбиватися на ефекті низького тертя під час динамічного контакту двох твердих тіл.

Термографічний та термогравіметричний аналізи частково карбонізованого ($T_k = 723$ К) УТ-4 (рис. 1.37) та карбонізованого ($T_k = 1123$ К) УТМ-8 (рис. 1.38) волокон показав, що в ділянці температур 375-410 К відбувається видалення фізично сорбованих та зв'язаних молекул води, кількість якої залежить від розгалуження поверхні вуглецевих волокон та кількості і складу кисневих комплексів з Карбоном поверхні. До температури ~ 673 К відбувається відпал продуктів взаємодії кисню з вуглецем. Тривала механічна активація вуглецевих волокон, ймовірно, так збільшує питому поверхню порівняно з гідрофільними волокнами, що кількість адсорбованих молекул води значно зростає (рис. 1.38).

Дослідження за схемою «подрібнення–відпал–подрібнення» (рис. 1.35, 1.37, 1.38, табл. 1.8) показали, що процес утворення кисневих комплексів (з низькими температурами перетворень) оборотно-зворотній і що, по мірі збільшення частоти механічної активації із черговими відпалами, максимума екзо ефектів зсуваються в ділянку більш високих (для частково карбонізованих волокон) або більш низьких (для карбонізованих та графітованих волокон) температур. Збільшення тривалості механічної активації вуглецевих волокон приводить до накопичення низькотемпературних сполук та їх перетворень, що відбивається на зсуві екзо ефектів у бік низькотемпературної ділянки.

Високомодульні та високоміцні графітовані вуглецеві волокна на основі ПАН-волокна мають більш упорядковану, напружену структуру, ніж низько модульні середньої міцності вуглецеві волокна на основі ГЦ-волокна. Тому, для останніх волокон (порівняно з вуглецевими волокнами на основі ПАН-волокна) термомеханічна активація приводить до значних зсувів максимумів екзо ефектів. Одночасно з перетворенням кисневих комплексів у більш стійкі сполуки відбувається перетворення іншої частини кисневих комплексів у газові оксиди, що відбивається на термогравіметричних

кривих незначної втрати маси в ділянці 380-650 К. В інтервалі температур інтенсивної оксидації за втратою маси від 13 до 15 % швидкість оксидації не змінюється, що свідчить про те, що у високотемпературній ділянці процес взаємодії кисню з вуглецем зводиться, в основному, до утворення газових оксидів, у той же час як у низькотемпературній ділянці механічної активації утворюються стійкі кисневі комплекси іншої природи.

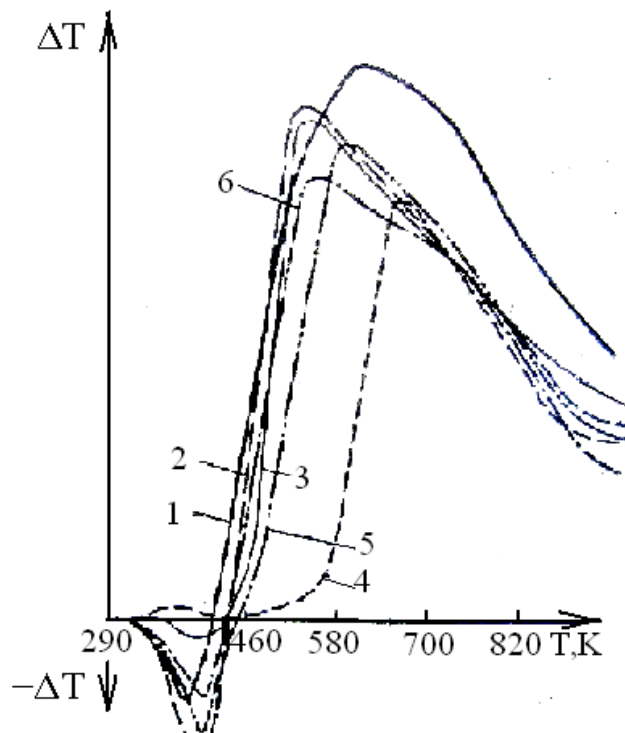


Рис. 1.37. Термограми частково карбонізованого ГЦ-волокна за 723 К (CH_4) вуглецевого волокна УТ-4: 1 – вихідне волокно (див. рис. Б.21); 2 – вихідне (1) + 200 год. механічної активації в КМ; 3 – (2) + 20 год. динамічного відпалу за 423 К; 4 – (2) + 20 год. динамічного відпалу за 523 К; 5 – (4) + 200 год. повторної механічної активації в КМ; 6 – (1) + 1050 год. механічної активації в КМ.

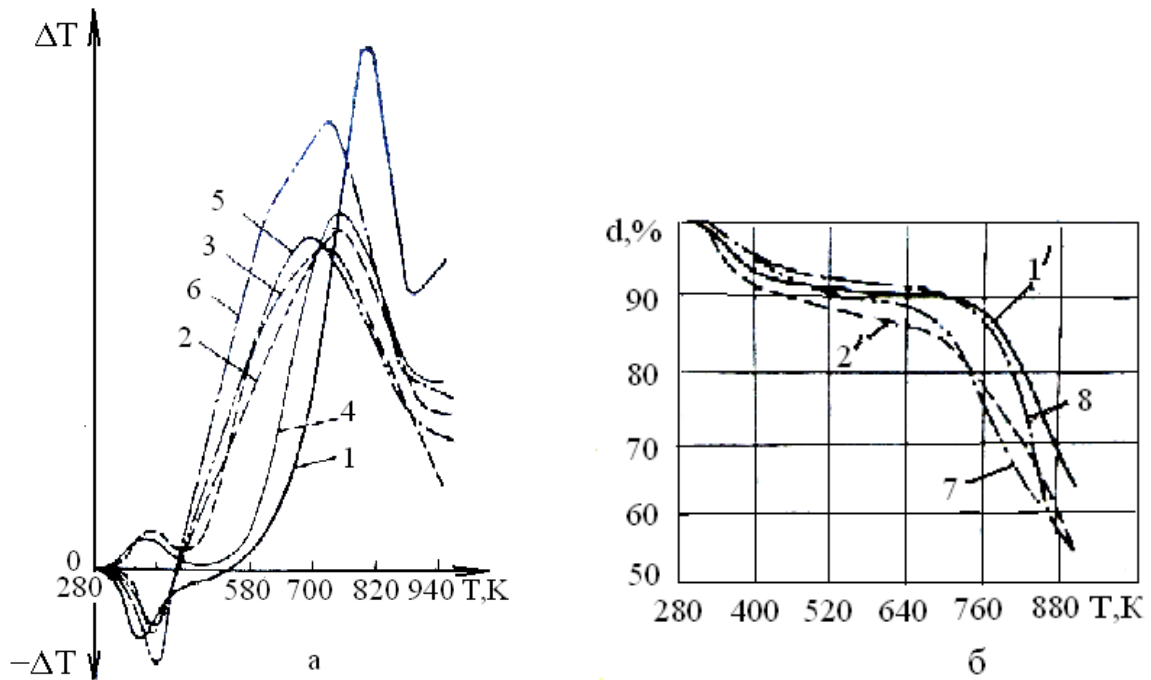
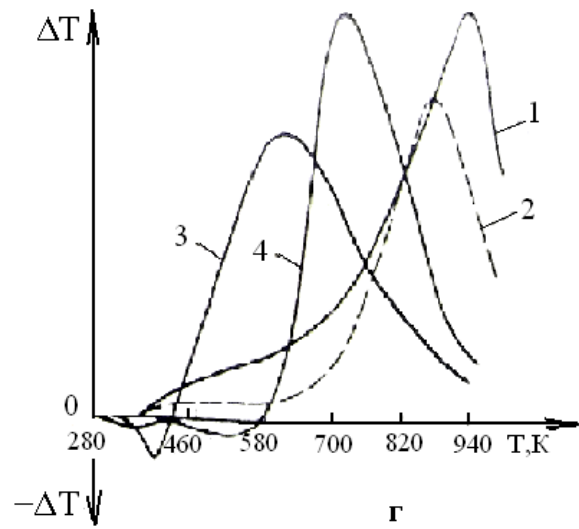
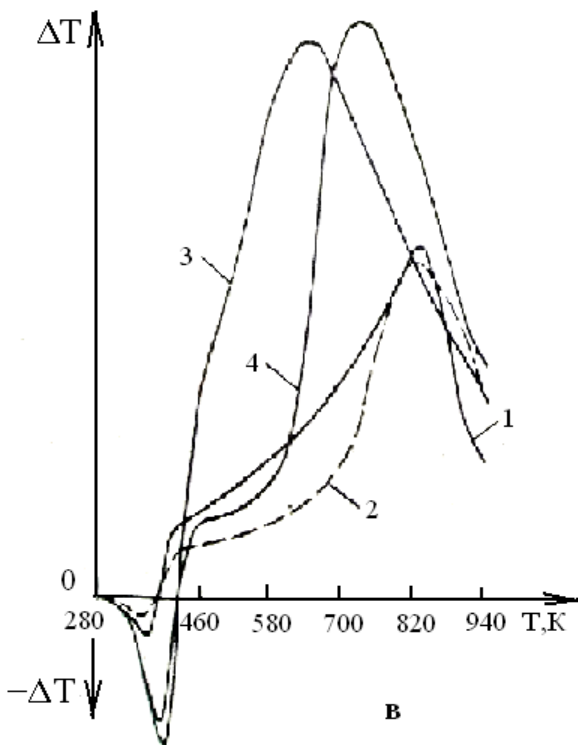
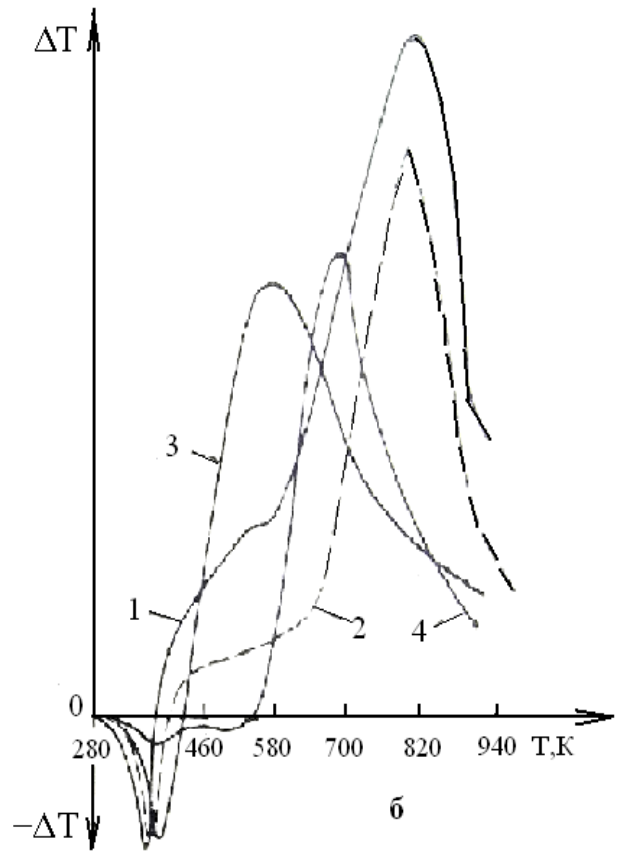
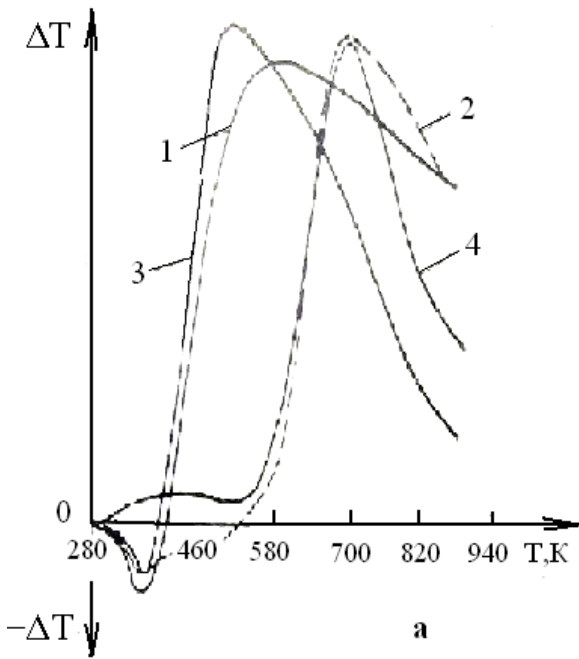


Рис. 1.38. Термограми (1-6) (а) та термогравіограми (1', 2', 7, 8) (б) карбонізованого ГЦ-волокна за 1123 К (CH_4) вуглецевого волокна УТМ-8: 1, 1' – вихідне волокно (див. Б.21); 2, 2' – вихідне (1) + 200 год. механічної активації в КМ; 3 – (2) + 20 год. динамічного відпалу за 423 К; 4 – (2) + 20 год. динамічного відпалу за 523 К; 5 – (4) + 200 год. повторної механічної активації в КМ; 6 – (1) + 1050 год. механічної активації в КМ; 7 – (1) + динамічний відпал від 293 до 943 К зі швидкістю збільшення температури 0,05-0,07 К/с; 8 – (2) + динамічний відпал від 293 до 943 К зі швидкістю збільшення температури 0,05-0,07 К/с.



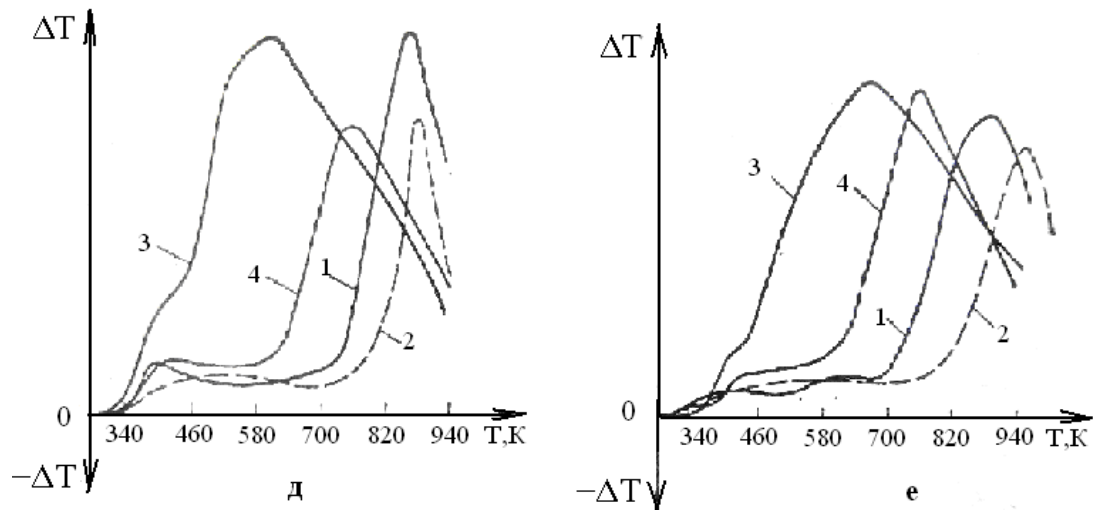
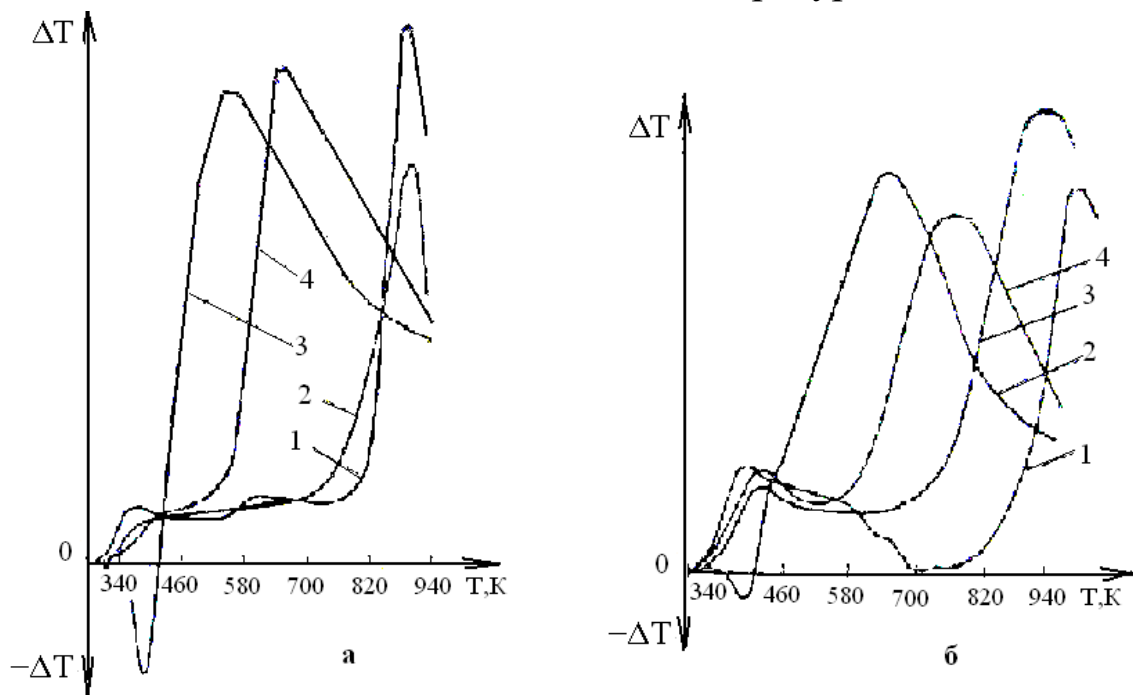


Рис. 1.39. Термограми вуглецевих волокон ТГН-Т (LM, ГЦ) за кінцевої температури термообробки T_k в атмосфері N_2 : 1123 К (а), 1473 К (б); 1623 К (в); 1873 К (г); 2273 К (д); 2573 К (е): 1 – вихідне волокно (див. рис. Б.21); 2 – вихідне (1) + динамічний відпал від 293 до 953 К зі швидкістю збільшення температури 0,05-0,07 К/с; 3 – (1) + 200 год. механічної активації в КМ; 4 – (3) + динамічний відпал від 293 до 953 К зі швидкістю збільшення температури 0,05-0,07 К/с.



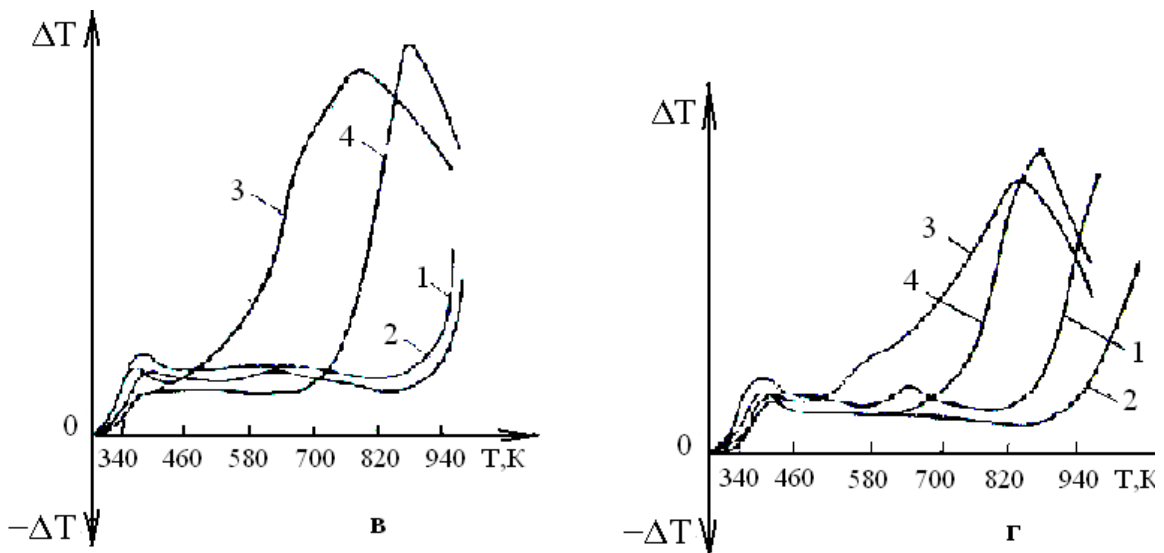


Рис. 1.40. Термограми: а – графітованого ГЦ-волокна за 2673 К (CH_4) вуглецевого волокна ТМП-3 (LM) на основі ТГН-2м з 12% піровуглецевого покриття; б – графітованого ПАН-волокна за 2673 К (N_2) ВМН-4 (НМ); в – графітованої ПАН-повсті за 2873 К (N_2) ГПП (LT); г – графітованої ПАН+ГЦ-повсті за 2873 К ГПП «Мтілон» (LT).

Б) Друга технологічна схема одержання вуглецевих волокон на основі гідратцелюлози

Зсув начала та максимумів екзоєфектів залежить від температури кінцевої термообробки (T_k) ГЦ-волокон (рис. 1.39). Зміна T_k від 1123 до 2573 К приводить до зміни температур $T_{0\text{max}}$ і T_{max} не тільки вихідних волокон, але й вихідних волокон після динамічного відпалу від 293 до 953 К, 200 год. механічної активації в КМ з наступним динамічним відпалом від 293 до 953 К (рис.1.39).

Вуглецеві волокна на основі поліакрилонітрилу

Якщо порівняти вуглецеві волокна на основі ГЦ, ПАН чи кополімеру ПАН+ГЦ близьких за властивостями та однакової T_k (рис. 1.40), то виявляється такий мажорантний ряд за оксидаційною стійкістю (зліва направо стійкість зменшується):

$$(\text{ГЦ}) > (\text{ПАН+ГЦ}) > (\text{ПАН}). \quad (1.75)$$

Порівняння графітованих вуглецевих волокон на основі ПАН-волокна показало, що для високомодульних волокон спостерігаються

більші зсуви екзоефектів за $T_{0\max}$ і T_{\max} в низькотемпературну ділянку, ніж для низькомодульних (рис. 1.40).

1.10.7. X-променеви́й аналіз

Методика дослідження. Структуру поверхневих шарів досліджували шляхом X-променевої графічної зйомки на дифрактометрі Дрон-3, використовуючи Cu і Cr K_α – випромінювання і селективно-поглинаючий нікелевий фільтр товщиною 20 мкм.

1.10.7.1. Структурні зміни у вуглецевих волокнах та графітах під час механічної активації

1. Структура графіту дефектна. Дефекти проявляються у вигляді блоків мозаїки, у порушенні закономірностей чергування шарів (дефекти упакування шарів) і у порушеннях зв'язків вуглецевої сітки. Крім непаралельності шарів, дефектність упаковки виражається порушенням упаковки, яка властива великим молекулам: кінцівки, обрив гексагональних сіток і криволінійність. За А.Р. Уббелодде і Ф.А. Льюїсом [234], макромолекула турбостратного вуглецю має біля 600 конденсованих гексагонів, а макромолекула графіту – біля 1000. Дефекти у зв'язках проявляються у вигляді вакансій в окремих вузлах вуглецевої ґратки, зміщення атомів Карбону із вузла ґратки у міжвузля, включення в ароматичну ґратку аліциклічних груп. Скупчення вузлів вакансій приводить до виникнення «діркових» та «кліщових» дефектів, завдяки яким виникають гвинтові дислокації. Можливість знаходження Карбону у різних валентних станах приводить до дефектів ізомерних зв'язків [234]: окремі атоми Карбону знаходяться у sp^3 -гібридизації, а не в основній sp^2 -гібридизації.

2. Ненасиченість крайових атомів Карбону приводить до взаємодії крайових ефектів з іншими атомами з утворенням груп [255] (модель див. на рис. 1.41).

3. Турбостратні структури (двовимірні квазікристаліти) різного ступеня досконалості, які характерні для вуглецевих волокон, характеризуються великою кількістю дефектів упаковки шарів і у зв'язках сітки. По мірі зростання кінцевої температури термообробки

вуглецевого волокна зменшується дефектність структури. Під час отримання штучних графітів із обпечених матеріалів, зменшення дефектності спостерігається за температури 1473 К, а за 1873 К виникають змішані структури з графітовою і турбостратною упаковкою шарів. Утворення турбостратної структури відбувається з поглинанням енергії у формі тепла, графітової – з виділенням енергії у формі тепла [255]. При цьому перетворення турбостратної структури у графітову розглядається як фазовий перехід першого роду із розритою ділянкою (через наявність аморфного вуглецю), який протікає самочинно за температур вище 2700 К. Для переходу від двовимірної до тривимірної впорядкованої структури необхідно подолати потенціальний бар'єр, що досягається за високих температур порядку 2673-3273 К. Висоту потенціального бар'єру можна знизити додаванням каталізаторів чи графітацією під тиском. Початок гравітації вуглецевих матеріалів відносять [234, 255] до температур 2073-2273 К.

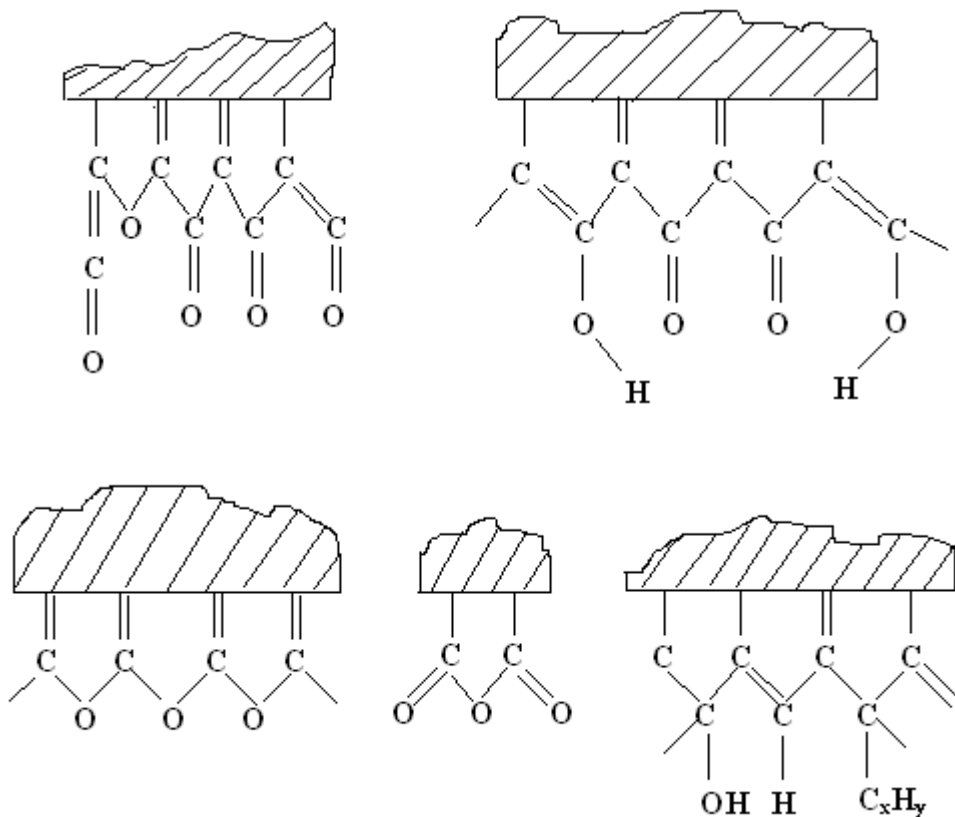


Рис. 1.41. Модель молекулярних груп на поверхні вуглецевих волокон.

1.10.7.2. X-променевий аналіз графітів

Під час механічного подрібнення концентрація дефектів у графітовій структурі зростає, що в кінцевому результаті приводить до зменшення розмірів кристалітів графіту. Так, подрібнення кристалічного ливарного ГЛ-1 (КЛЗ) і колоїдного С-1 графітів у кульковому млинку (КМ) приводить до зниження ступеня кристалічності (рис. 1.42): середній розмір зерна графіту ГЛ-1 зменшується під час подрібнення від 30 до 11,1 нм, а колоїдного графіту С-1 – від 15 до 10 нм. Для вихідного графіту ГЛ-1 інтенсивне аморфне гало спостерігається з $L_C(002) \approx 0,8$ нм, після подрібнення – з $L_C(002) \approx 1$ нм.

Таким чином, для графітів в процесі подрібнення тривимірна впорядкована структура перетворюється у квазікристалічну – перехідну між кристалічною та турбостратною – і далі у двовимірну упорядковану – правдиво турбостратну структуру.

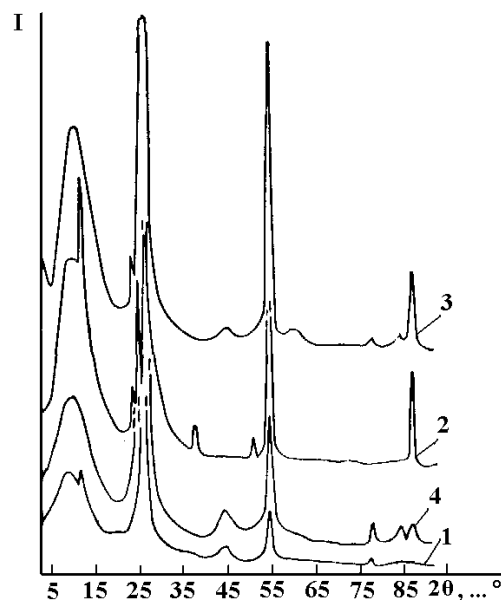


Рис. 1.42. Дифрактограми кристалічного ливарного графіту ГЛ-1 (КЛЗ) (1, 2) та колоїдного графіту С-1 (3, 4) до (2, 3) і після (1, 4) 200 год. механічної активації (подрібнення) у КМ.

1.10.7.3. X-променевий аналіз вуглецевих волокон

1. Механічна та термомеханічна активація вуглецевих волокон на відміну від графітів, приводять до удосконалення

турбостратної структури (табл. 1.9-1.10, рис. 1.43-1.48). Результати дослідження структурних перетворень у вуглецевих волокнах, які містять поряд з турбостратною структурою значну частину неупорядкованих її елементів на будь-якій стадії термообробки приведено у табл. 1.9 та на рис. 1.43. Як видно з табл. 1.9 та рис. 1.43, із зростанням кінцевої температури термообробки вуглецевих волокон ТГН-Т відбувається формування двовимірних сіток вздовж осі С, тобто формування визначених відстаней між атомами Карбону у площині ґратки гексагонів. За температури 2573-2673 К відстань між атомами Карбону в ґратці майже така ж як у графіту (табл. 1.9). Зростання різкості двовимірного максимуму (100) свідчить про взаємну впорядкованість сформованих ґраток у пакети певної товщини (рис. 1.43).

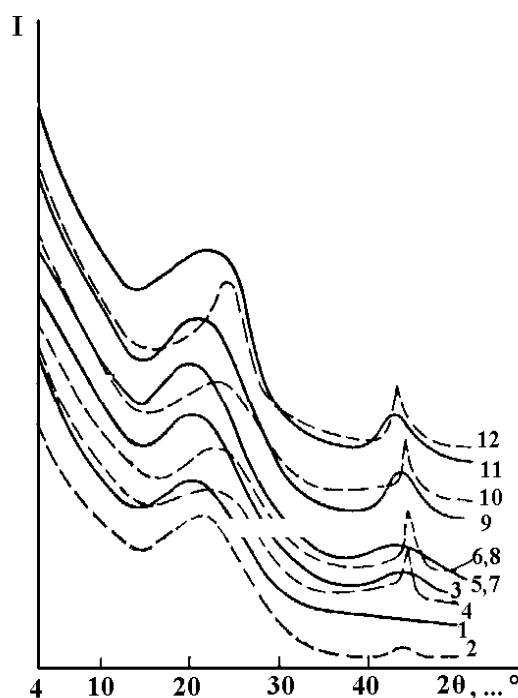


Рис. 1.43. Дифрактограми карбонізованих ГЦ-волокон вуглецевих волокон ТГН-Т, з кінцевою температурою термообробки (T_k): 1, 2 – 1123 К; 3, 4 – 1473 К; 5, 6 – 1623 К; 7, 8 – 1873 К; 9, 10 – 2273 К; 11, 12 – 2573 К (суцільні лінії – вихідні волокна після 3, 6 хв. подрібнення в МРП-1 (7000 об./хв.); крисковані лінії – теж саме, після 200 год. механічної активації (подрібнення) у КМ; I – інтенсивність; θ – кут відображення).

Таблиця 1.9

Вплив кінцевої температури термообробки (T_K) та механічної активації (подрібнення) у КМ на параметри турбостратної структури вуглецевого волокна ТГН-Т на основі ГЦ-волокна (LM)

Кінцева температура термообробки вуглецевого волокна, К	Параметри структури, нм					
	$d(002)$		$d(100)$		$L(100)$	
	вихідне	після подрібнення	вихідне	після подрібнення	вихідне	після подрібнення
1123	0,436	0,422	0,207	0,207	–	–
1473	0,429	0,392	0,205	0,208	4,379	15,020
1623	0,436	0,398	0,207	0,202	2,991	10,542
1873	0,436	0,398	0,207	0,202	2,845	11,716
2273	0,422	0,380	0,205	0,208	5,260	7,030
2573	0,422	0,352	0,208	0,205	5,249	6,585

Механічна активація у кульовому млинку (КМ) таких волокон сприяє подальшому утворенню ґраток, які за структурою наближаються до графітових і їх взаємному упакуванню (рис. 1.45, 1.46). Але певна частина турбостратної структури переходить у аморфний стан. Зростання тривалості механічної активації у КМ приводить до більш досконалої турбостратної структури, хоча одночасно частина її переходить у аморфний стан (табл. 1.11). Для повністю аморфного частково карбонізованого волокна УТ-4 (аморфне гало при 0,85 нм) після подрібнення з'являються дифузійні рефлекси з $d(002) = 0,386$ нм і $d(100) = 0,209$ нм, що вказує на появу турбостратної структури з дуже малим ступенем впорядкованості (табл.1.11 та рис. 1.44). Для цього волокна судити про розміри структурних елементів дуже важко, тому що спостерігається значний вміст ідеально аморфної вуглецевої структури, на що вказує аморфне гало у ділянці ~ 1 нм після 200 год. механічної активації волокна в КМ та у ділянці $\sim 0,44$ нм після 1050 год. механічної активації в КМ.

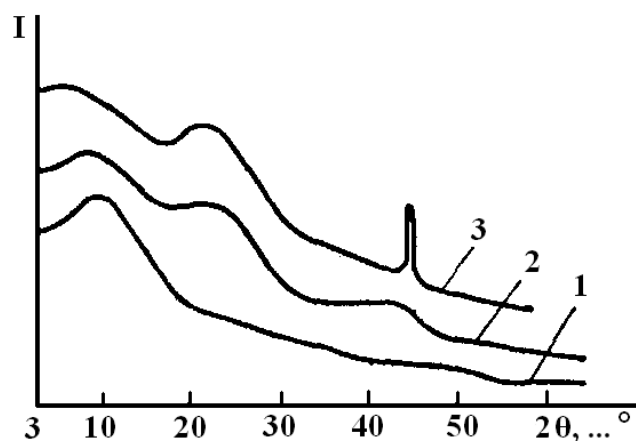


Рис. 1.44. Дифрактограми частково карбонізованого за 723 К ГЦ-волокна до вуглецевого волокна УТ-4: 1 – вихідне волокно після подрібнення 5хв. у дробарці МРП-1 (7000 об./хв.); 2 – волокно (1) + 200 год. механічно активації у КМ; 3 – волокно (1) + 1050 год. механічної активації у КМ.

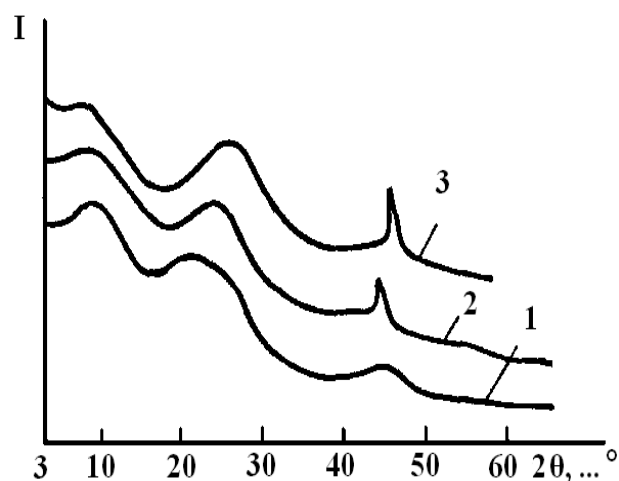


Рис. 1.45. Дифрактограми карбонізованого ГЦ-волокна за 1123 К до вуглецевого волокна УТМ-8: 1 – вихідне волокно після подрібнення 3,3 хв. у дробарці МРП-1; 2 – волокно (1) + 200 год. механічної активації у КМ; 3 – волокно (1) + 1050 год. механічної активації у КМ.

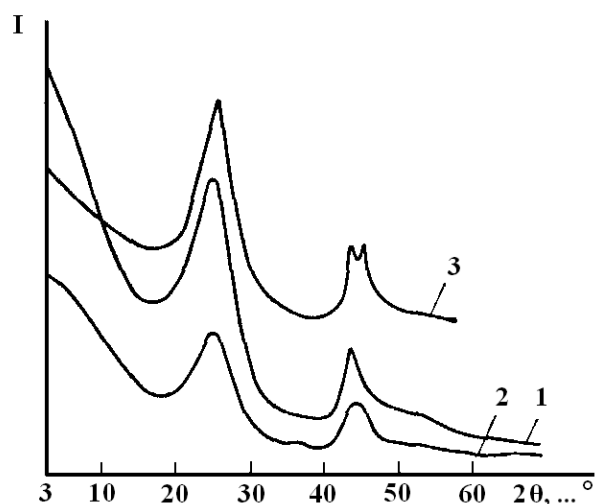


Рис.1.46. Дифрактограми графітованого ГЦ-волокна за 2673 К вуглецевого волокна ТГН-2м: 1 – вихідне волокно після подрібнення 3,3 хв. у дробарці МРП-1 (7000 об./хв.); 2 – волокно (1) + 200 год. механічної активації у КМ; 3 – волокно (1) + 1050 год. механічної активації у КМ.

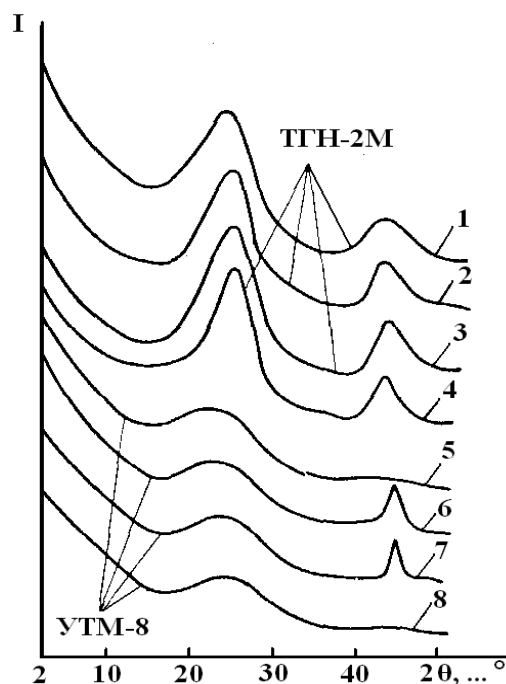


Рис. 1.47. Дифрактограми графітованого ГЦ-волокна за 2673 К (вуглецеве волокно ТГН-2м) (1-4) та карбонізованого ГЦ-волокна за 1123 К (вуглецеве волокно УТМ-8) (5-8): 1, 5 – вихідне волокно після подрібнення 11 хв. в дробарці МРП-1 (7000 об./хв.); 2, 6 – волокно (1, 5) + 350 год. механічної активації у КМ; 3, 7 – волокно (2, 6) + ізотермічний відпал за 473 К на протязі 12год.; 4, 8 – волокно (2, 6) + динамічний відпал від 273 до 813 К зі швидкістю 0,025-0,04 К/с.

Таблиця 1.10

Зміна параметрів турбостратної структури вуглецевих волокон, отриманих із ГЦ-волокон після термомеханічної активації

Термомеханічна активація	Розміри, нм			
	$d(002)$	$d(100)$	$L_C(002)$	$L_C(100)$
Графітовані волокна ТГН-2М ($T_K = 2673$ К)				
1. Вихідне волокно	0,351	0,210	0,718	2,00
2. (1) після подрібнення 350год. в КМ	0,351	0,210	1,089	2,67
3. (1) після подрібнення 350год. та ізотермічного відпалу 12год. за 473К	0,351	0,210	1,089	2,65
4. (1) після подрібнення 350год. в КМ та динамічного відпалу від 273 до 813 К зі швидкістю 0,025-0,042 К/с	0,351	0,210	1,089	2,71
Вуглецеві волокна УТМ-8 ($T_K = 1123$ К)				
1. Вихідне волокно	0,38	-	Аморфний	
2. (1) після подрібнення 350год. в КМ	0,38	0,20	-	18
3. (1) після подрібнення 350 год. в КМ та ізотермічного відпалу 12год. за 473К	0,38	-	-	18
4. (1) після подрібнення 350 год. в КМ та динамічного відпалу від 273 до 813 К зі швидкістю 0,025-0,042 К/с	0,36	-	-	18

Вихідне високомодульне графітоване волокно ВМН-4 ($\sigma_B = 1,43$ ГПа, $E_B = 250$ ГПа) на основі ПАН-волокна має порівняно впорядковану турбостратну структуру з параметрами $L_C = L(002) = 2,01$ нм і $L_a = L(100) = 4,55$ нм та незначну кількість аморфної фази (рис. 1.49). Після 200 год. механічної активації у КМ структурні параметри змінюються, тобто $L_C = L(002) = 2,56$ нм і $L_a = L(100) = 5,85$ нм, що свідчить про вдосконалення турбостратної структури графітованого волокна ВМН-4. Але одночасно суттєво зростає і частка аморфної фази, на що вказує аморфне гало у ділянці $\sim 1,1$ нм. Наявність рефлексів $d(004)$ і $d(006)$ у таких волокнах вказує на суттєву товщину пакету.

Таблиця 1.11

Вплив часу механічної активації у КМ на структурні зміни
вуглецевих волокон на основі ГЦ-волокна

Тривалість механічної активації, год	Параметри турбостатної структури вуглецевих волокон, нм			
	позначення	частково карбонізоване (723 К) УТ-4	вуглецеве (1123 К) УТМ-8	графітоване (2673К) ТГН-2М
- 200 1050	$d(002)$	- 0,386 0,380	0,386 0,380 0,368	0,351 0,351 0,347
- 200 1050	$d(100)$	- 0,209 0,205	- 0,200 0,204*	0,210 0,210 0,208 (0,202*)
- 200 1050	$L(002)$	- 0,905 -	0,614 0,918 1,850	0,958 0,975 1,44
- 200 1050	$L(100)$	- - 53,0*	- 18,0 53,0*	4,370 5,260 8,80 (8,75*)

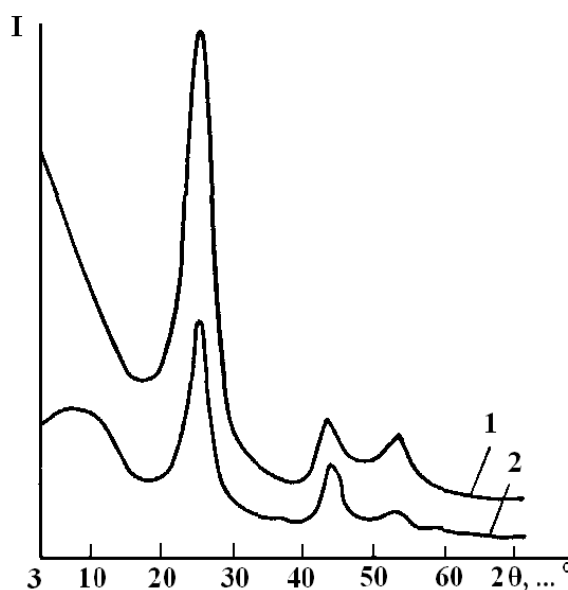
* $d(101)$ 

Рис. 1.48. Дифрактограми високомодульного графітованого ПАН-волокна за 2673 К (вуглецеве волокно ВМН-4): 1 – вихідне волокно після 15 хв. подрібнення в дробарці МРП-1 (7000 об./хв.); 2 – (1) + 200 год. механічної активації у КМ.

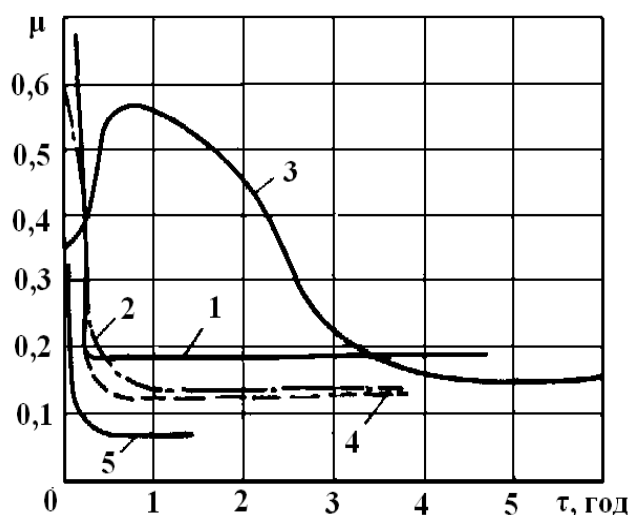


Рис. 1.49. Залежність коефіцієнта тертя μ від часу випробування τ для зразків твердої колоїдної системи на основі ароматичного поліаміду фенілон С-2 та дисперсної фази – 20% графітованого волокна ТГН-2м (після термостатування на протязі 1 год. за 473 К метало-полімерної пари тертя: 1, 2, 4 – намащена в процесі припрацювання плівка, яка знята тільки з поверхні контртіла; 3 – плівка припрацювання знята з поверхонь зразків і контртіла; 5 – плівка припрацювання збережена на поверхнях контртіла і зразків. Умови випробувань: $v = 0,27$ м/с; сталь 45 (НВ = 4,7 ГПа; $Ra_0 = 0,15$ мкм); питоме навантаження: 0,5 МПа (1); 1 МПа (2, 3, 5); 2 МПа (4).

Піровуглець, осаджений на вуглецеве волокно, має орієнтацію кристалітів з параметрами: $L_C = 4,0$ нм, $d(002) = 0,345$ нм, ступінь розорієнтації кристалітів $\sim 21^\circ$. Анізотропія коефіцієнта лінійного розширення такої поверхні є причиною виникнення напруги і, разом з термічними та динамічними напругами матриці, приводить до розшарування твердої колоїдної системи. Для зменшення напружень необхідно понизити анізотропію дисперсійного середовища, яка досягається осадженням пірографіту із газової фази на поверхню дисперсної фази – вуглецеве волокно за температури 2273-2373 К і 0,088 МПа або піровуглецю у псевдоосадженому шарі за температури 1473-2373 К із CH_4 , C_3H_8 , C_2H_2 . В останньому випадку параметри

кристалітів складають: $d(002) = 0,337-0,351$ нм, $L_C = 2-15$ нм, густина 1550-2150 кг/м³.

Таким чином, із отриманих результатів витікають такі висновки:

1. Фосфор- і борвмісні антипірени, що нанесені на поверхню вихідних гідратцелюлозних волокон, в процесі термообробки від 723 до 2673 К в інертному середовищі (CH₄ і N₂) перетворюються в тугоплавкі полімерні сполуки у фазі скла.

2. Взаємодія кисню з вуглецем волокон, термооброблених за 723-2673 К відбувається з утворенням в основному простих і складних оксидів Карбону, при цьому утворення простих оксидів веде до газових продуктів реакції, а складних – до кисневих комплексів, які містять, в основному, Оксиген. Ці комплекси розкладаються під час відпалу та відновлюються під час механічних процесів у середовищах, що містять кисень і воду.

3. Зі збільшенням температури випробувань від 373 до 1073 К інтенсивність газовиділення з поверхні всіх вуглецевих волокон, отриманих за однією технологією, які мають близькі фізико-механічні властивості, у високому вакуумі зростає, проте зі збільшенням температури карбонізації від 1123 до 2673 К – зменшується. Це пов'язано з упорядкуванням структури волокна. Залежність сумарного газовиділення від температури кінцевої термообробки вуглецевих волокон є лінійною для всіх температур випробувань у мас-спектрі.

4. Результати термографічного аналізу вказують на наявність кислих продуктів на поверхні волокон, які здатні переходити у розчин дистилату. Механічний вплив на вуглецеві волокна знижує рН водневих витяжок, що свідчить про активізацію поверхні волокон під час термомеханічної дії, тобто про утворення на її поверхнях кислих, ймовірно кисневих комплексів, які відпалюються під час вторинного нагріву, про що свідчить зміщення екзоэффектів у високотемпературну ділянку.

5. Інтенсивна механічна активація значно впливає на активність поверхні графітованого волокна з турбостратною

структурою. На мас-спектрах це відображається збільшенням інтенсивності ліній спектру та їх різновидності.

6. На графіт із тривимірновпорядкованою структурою інтенсивна механічна активація впливає значно менше, ніж на графітоване вуглецеве волокно з двовимірновпорядкованою (турбостратною) структурою. Характерні піки при цьому дещо збільшуються.

7. На співвідношення інтенсивностей газовиділення CO та CO₂ із вуглецевих волокон впливає температура випробувань та температура її кінцевої термообробки. Співвідношення інтенсивностей піків молекулярних йонів CO/CO₂ після хімічно механічної активації зі збільшенням температури випробувань для вуглецевого волокна зростає, а для графіту знижується. Це показує, що така обробка призводить до утворення нових комплексів, внаслідок протікання ряду реакцій на поверхні вуглецевих матеріалів, які володіють різною стійкістю і розкладаються з різною швидкістю.

8. Відзначимо, що процес удосконалення структури вуглецевих матеріалів раніше був відомий лише на стадіях метаморфізму та термообробки при надвисоких тисках [255]

1.10.7.4. Практична цінність отриманих результатів:

1. Термомеханічній дії, особливо під час тертя та зношування, частина турбостратної структури вуглецевих волокон переходить у аморфний стан, інша частина турбостратної структури стає більш досконалою. У той же час тривимірна впорядкована структура графіту частково теж переходить в аморфний стан, а більшою частиною перетворюється у турбостратну – двовимірновпорядковану структуру. Тому, тільки за певного удосконалення турбостратної структури (довжині і протяжності пакетів) та під час трибохімічних чи інших термомеханохімічних процесів, що одночасно протікають, досягається ефект низького тертя графіту, графітованих та карбонізованих волокон. Низьке тертя твердих колоїдних систем на основі полімерів та графітових волокон забезпечується станом структури, утвореної у поверхневих шарах як зразка системи, так і

проміжної плівки, яка намащена на металічне контртіло (рис. 1.49). Як видно з рис. 1.49, для проявлення ефекту самозмащення необхідна наявність такої проміжної плівки хоча би на одній із складових пари тертя. На стан структури проміжної плівки має вплив температура поверхні металу, причому такий стан може бути досягнутий під час сумарної нетривалої механічної і високотемпературної дії або ж під час довготривалої механічної і низькотемпературної дії.

2. Структурні зміни у вуглецевих волокнах дисперсної фази під час термомеханічної активації відбиваються на властивостях всієї твердої колоїдної системи. Так, властивості твердої колоїдної системи на основі політетрафлуоретилену і ароматичного поліаміду та дисперсної фази – вуглецевого волокна залежать від кінцевої температури термообробки (рис. 1.50).

Інтенсивність зношування зразків колоїдної системи на основі ПТФЕ (рис. 1.50 а, б) мінімальна, якщо $T_k = 650-1400$ К і нелінійно зростає від 1400 до 2273 К (за схемою «напівсфера-площина») та до 2673 К (за схемою «площина-площина»). Для зразків колоїдної системи на основі ароматичного поліаміду (рис. 1.50 в) інтенсивність зношування мінімальна, якщо $T_k = 650-1500$ К, і зростає, якщо $T_k = 1650-2200$ К. Для обох випадків інтенсивність зношування зразків в межах $T_k = 2200-2800$ К знову знижується, що пов'язано із зростанням антифрикційності проміжної плівки, що утворюється на поверхнях контртіла та зразка. Максимуми інтенсивностей зношування та коефіцієнтів тертя пов'язані з температурами початку графітації вуглецевих волокон.

Аналогічно фізико-механічні властивості (рис. 1.50 г) змінюються із збільшенням температури карбонізації з досягненням максимуму показників в межах 1623-1773 К.

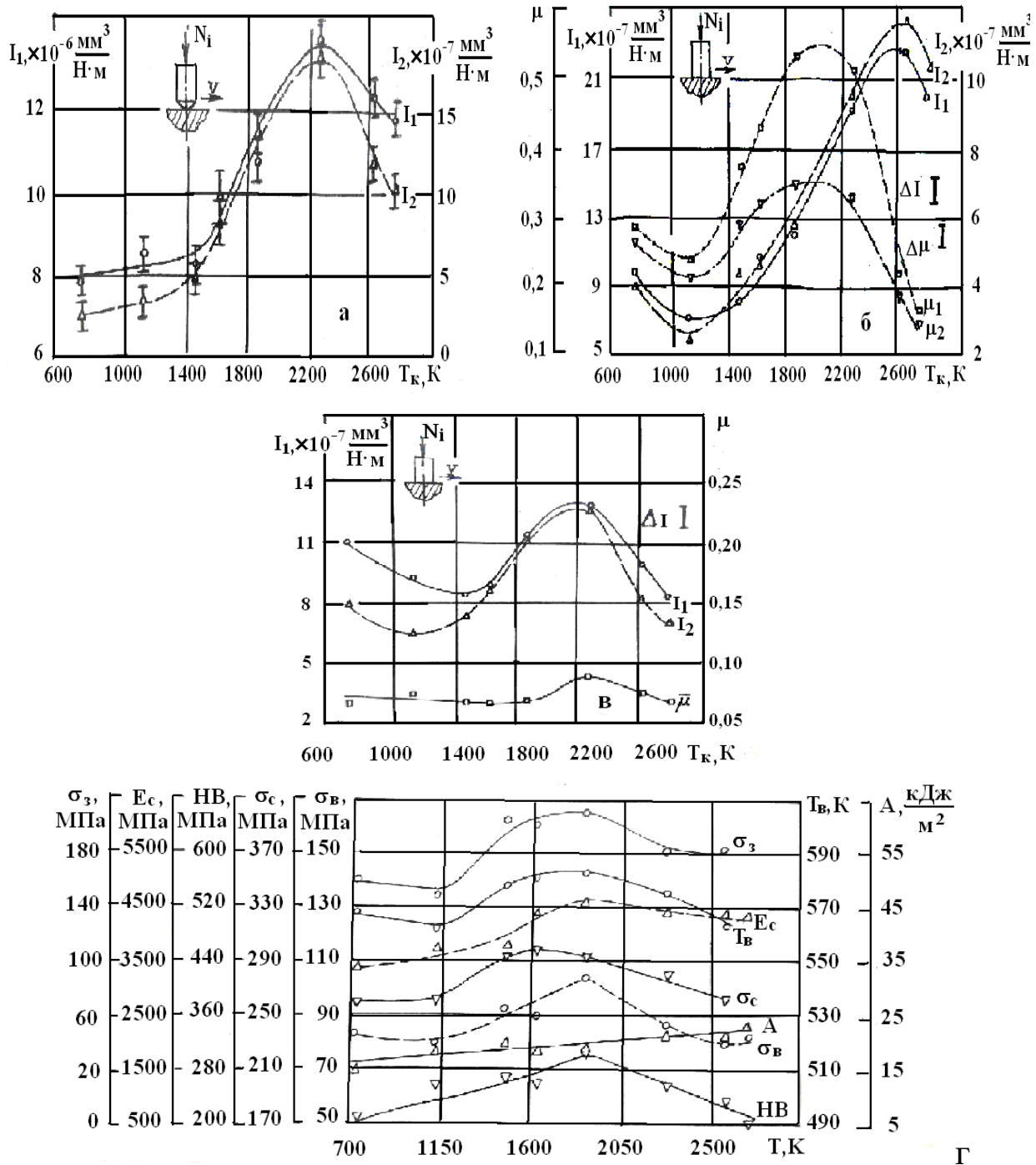


Рис. 1.50. Залежність питомої інтенсивності об'ємного зношування I [$MM^3/(H \cdot M)$] (а, б, в), коефіцієнта тертя μ (б, в) та показників фізико-механічних $\{\sigma_c, \sigma_p, \sigma_3, E_c$ [МПа], A [kJ/m^2], HB [МПа]] (г) та теплофізичних $\{T_B$ [K]] (г) властивостей зразків твердої колоїдної системи на основі ПТФЕ (а, б) та АПА фенолон С-2 (в, г) з дисперсною фазою – 20% вуглецевого волокна ТГН-Т від кінцевої температури термообробки волокон в атмосфері N_2 $\{T_K$ [K]}. Трибологічні випробування: за схемами контакту «напівсфера-площина» (а) і «площина-площина» (б, в).

1.10.8. Електрофізичні дослідження

Вимірювання діелектричної проникності та тангенса кута діелектричних втрат зразків твердої колоїдної системи проводили на приладі «міст змінного струму Р-5010» за робочою частотою вимірювань 1000 Гц. Опір вимірювали, з'єднуючи комірку з приладом «Тороометр-ТО-2А» та ПН-4-1044. Зразок розміром 40×40×10 мм або 40×40×2 мм розміщували в комірці та стискали між електродами. Діелектричну проникність визначали за відношенням до повітря. З цією метою використали відношення ємності комірки із зразком до порожньої. Прогрівання зразків у термостаті становило 30-45 хв.

1.10.9. Обробка результатів за методами теорії ймовірностей та математичної статистики

Для математичної обробки та аналізу результатів досліджень використали математичну статистику та теорію ймовірностей і математичні методи планування та аналізу активних експериментів. Рівень значущості прийняття нульових гіпотез (H_0) $\alpha = 0,05$, ймовірність $p = 0,95$. Перевірку H_0 про: підпорядкування нормальному закону розподілу Гавса всіх рядів вимірювань та розрахунків проводили за критерієм ω^2 ; про значущість коефіцієнта кореляції – за критичним коефіцієнтом кореляції, t-критерієм Стьюдента та χ^2 -перетворенням Фішера; значущість коефіцієнтів математичних моделей – за довірчим інтервалом, розрахованим за допомогою t-критерію Стьюдента, а її адекватність – за критерієм Фішера та коефіцієнтами апроксимації R і R^2 . Розрахункові формули подано в [122].

1.10.10. Теплофізичні випробування

Вимірювання коефіцієнтів теплоємності і теплопровідності зразків твердих колоїдних систем проводили за допомогою вимірювача теплоємності ИТС-400 і вимірювача теплопровідності ИТЛ-400 в монотонному режимі нагрівання на зразках циліндричної форми діаметром $15 \pm 0,1$ мм і висотою $10 \pm 0,5$ мм для вимірювання

теплоємності і діаметром $15 \pm 0,3$ мм і висотою 3-5 мм для вимірювання теплопровідності в залежності від очікуваних значень. Плоскі поверхні зразків притиралися шліфувальним порошком на контрольній плиті до шорсткості поверхні $R_z = 0,63$ мкм. Число повторних дослідів дорівнювало 6. Теплопровідність і теплоємність зразків досліджували лише на вихідних сухих твердих зразках, так як попадання слідів рідких речовин на контакти приладів недопустимо. При введенні в експлуатацію вимірювача теплоємності ИТС-400 та вимірювача теплопровідності ИТЛ-400 робили градування. Вимірювання проводили в інтервалі температур 323-473 К через 25 К згідно стандартної методики.

Розрахункові формули теплофізичних випробувань:

1. Розрахунок теплоємності проводили за наступними формулами:

- теплопровідність тепломіра визначали за формулою:

$$K_T = \frac{C_{зр.м.}}{\tilde{\tau}_{ТМ} - \tilde{\tau}_T^0}, \quad (1.76)$$

де $C_{зр.м.}$ – повна теплоємність мідного зразка, Дж/К;

$\tau_{ТМ}$ – середнє значення часу запізнення на тепломірі в експериментах з мідним зразком, с;

τ_T^0 – середнє значення часу запізнення на тепломірі в експериментах з порожньою ампулою, с.

Середнє значення часу запізнення на тепломірі визначаємо як середнє арифметичне трьох експериментів;

- середнє значення часу запізнення на тепломірі в експериментах

з мідним зразком визначали за формулою: $\tilde{\tau}_{ТМ} = \frac{\sum_{i=1}^n \tau_{ТМi}}{n}$, (1.77)

де $\tilde{\tau}_{ТМ}$ – вимірний час запізнення на тепломірі в експерименті з мідним зразком, с;

n – число вимірювань ($n = 3$);

- аналогічно визначали середнє значення часу запізнення на тепломірі в експериментах з порожньою ампулою за формулою:

$$\tilde{\tau}_T^0 = \frac{\sum_{i=1}^n \tilde{\tau}_{Ti}^0}{n}, \quad (1.78)$$

де $\tilde{\tau}_{Ti}^0$ – вимірний час запізнення на тепломірі в експерименті з порожньою ампулою, с.

- повну теплоємність мідного зразка обчислювали за формулою:

$$C_{зр.м.} = C_M \cdot m_{зр.}, \quad (1.79)$$

де C_M – табличне значення питомої теплоємності міді, Дж/(кг К);

$m_{зр.}$ – маса мідного зразка, кг.

- розрахунок теплоємності зразків твердих колоїдних систем

проводили за формулою: $C = \frac{K_T}{m_0} (\tilde{\tau}_T - \tilde{\tau}_T^0)$ (1.80)

де m_0 – маса досліджуваного зразка, кг;

τ_T^0 – час запізнення температури на тепломірі в експериментах з порожньою ампулою, с; (τ_T^0 – стала вимірювача).

2. Розрахунок коефіцієнта теплопровідності проводили за наступними формулами:

- обчислювали середнє арифметичне значення перепаду температури на зразку і тепломірі за формулами:

$$n_{tc} = \frac{\sum_{i=1}^N n_{ti}}{N}; \quad n_{0c} = \frac{\sum_{i=1}^N n_{0i}}{N}, \quad (1.81)$$

де n_0 – перепад температури на зразку, в мкВ;

n_t – перепад температури на робочому шарі тепломіра, мкВ.

- розраховуємо K_T без врахування поправки за формулою:

$$K_T = \frac{n_0}{n_t} \cdot \frac{\lambda}{h} \cdot S(1 + \sigma_c), \quad (1.82)$$

де λ – теплопровідність кварцового скла, Вт/(м К);

h – висота зразка кварцового скла, м;

S – площа поперечного перерізу кварцового скла, м²;

σ_c – поправка, яка враховує теплоємність зразка:

$$\sigma_c = \frac{C_0}{2(C_0 + C_c)}, \quad (1.83)$$

де $C_0 = C_0(t) \cdot m_0$ – повна теплоємність кварцового скла, яка рівна добутку питомої теплоємності скла за певної температури на масу кварцового скла, Дж/К;

C_c – повна теплоємність стержня, Дж/К.

- розрахунок R_K проводили за формулою:

$$R_K = \frac{n_0}{n_t} \cdot \frac{S}{K_T} (1 + \sigma_c) - \frac{h_M}{\lambda_M}, \quad (1.84)$$

де λ_M – теплопровідність мідного зразка, Вт/(м К);

h_M – висота мідного зразка, м;

- уточнений розрахунок K_T проводили з врахуванням середнього

значення R_K за формулою: $K_T = \frac{n_0}{n_t} \cdot \frac{\lambda}{h} \cdot S(1 - \sigma_K + \sigma_c)$, (1.85)

де λ – теплопровідність кварцового скла марки КВ, Вт/(м К);

h – висота зразка із кварцового скла марки КВ, м;

S – площа поперечного перерізу зразка, м²;

σ_c – поправка, яка враховує теплоємність зразка із кварцу марки КВ;

σ_K – поправка, яка враховує тепловий опір R_K : $\sigma_K = R_K \cdot \frac{\lambda}{h}$. (1.86)

- розраховували тепловий опір зразка R_0 за формулою:

$$R_0 = \frac{n_0 \cdot S(1 + \sigma_c)}{n_t \cdot K_T} - R_K; \quad (1.87)$$

- розраховували теплопровідність досліджуваних зразків за

формулою: $\lambda = \frac{h}{R_0}$, (1.88)

де h – висота досліджуваних зразків.