
ТРИБОПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА

УДК 620.178.1.002.237;678.5.029.6:669

Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, М.Б. Складанюк

Трибологічні властивості вуглецевих волокон у стані вільної дисперсії

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

Приведені трибологічні властивості високодисперсних частинно-карбонізованих, карбонізованих, квазіграфітованих та графітованих вуглецевих волокон, які піддані хімічній та механічній активації. Досліджено трибологічні властивості за методом, коли вуглецеві волокна були у стані вільної дисперсії та були піддані хемо-механічному впливу у модельному фрикційному контакті кульового млинка.

Ключові слова: вуглецеві волокна, трибологічні властивості, абразивність, Х-проміневий аналіз, термографічний аналіз, рН-метрія.

H.O. Sirenko, L.M. Soltys, M.B. Skladanyuk

Tribological Properties of Carbon Fibers in State of Free Dispersion

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

Tribological properties of highlydispersed part-carbonated, carbonated, quasigraphitized and graphitized carbon fibers, which are subjected to chemical and mechanical activation have been resulted. Tribological properties of the method where carbon fibers are in state of free dispersion and were subjected to chemo-mechanical influence in model frictional contact of globular mills have been investigated.

Key words: carbon fibers, tribological properties, abrasiveness, X-ray analysis, thermographic analysis, pH-metry.

Стаття постуила до редакції 19.06.2015; прийнята до друку 15.09.2015.

Вступ

Трибологічні властивості високодисперсних частинно-карбонізованих, карбонізованих, квазіграфітованих та графітованих вуглецевих волокон, які піддані хімічній і механічній активації, можна досліджувати, коли вуглецеві волокна були у стані вільної дисперсії і були піддані хемо-механічному впливу у модельному фрикційному контакті кульового млинка (КМ) та коли були введені (за ХМА-технологією) у полімерну матрицю і у складі композитного матеріалу були піддані хемо-механічному впливу на фрикційному контакті на лабораторній машині тертя в умовах надвисоких і високих питомих навантажень та під час помірних навантажень в режимі вибіркового переносу міді.

За даним методом досліджено абразивність вуглецевих волокон (ВВ), зміни розмірів турбостратної структури та теплові ефекти і склад продуктів розкладу поверхневих сполук ВВ у залежності від T_k (ТТО) та часу хемо-механічного впливу ВВ у КМ. Піддано аналізу результати дослідження трибологічних властивостей ВВ у стані вільної дисперсії.

I. Методи та методики досліджень

1. рН-метричний аналіз проводили з метою вивчення зміни кислих і лужних продуктів, які можна виділити з вуглецевих волокон, при термо-механічній дії на них. рН водяних витяжок із волокон знімали на рН-мілівольтметрі марки рН-112 після 5, 15 і 60 хв. та 350 год. екстракції у біди-

стильованій воді за 290-353 К (модуль ванни 22-150).

2. Термографічний аналіз проводили з метою виявлення теплових ефектів, що супроводжують термічні перетворення кисневих та інших комплексів, що утворюються на поверхні вуглецевих волокон, під час термообробки та наступної термомеханічної дії. Динамічний термографічний та термогравіметричний аналізи вихідних волокон і волокон після термо-хімічної та хемо-механічної активації проводили на термографі ФПК-59 та на дериватографі системи Ф.Паулік-І.Паулік-Л.Ерден від 293 до 1273(1043) К зі швидкістю нагріву 2,5; 5,0; 7,5 К/хв. у середовищі сухого або вологого повітря, O_2 , N_2 , He. Швидкість подання газу становило ~ 15 мл/хв. Після первинної зйомки термограми (що було рівнозначним динамічному відпалюванню вуглецевих волокон від 293 до 1023(1043; 1273) К зі швидкістю 2,5-7,5 К/хв. на протязі ~ 3,15 год.), проводили повторну зйомку термограми. Тиглі були виконані із порцеляни або кварцового скла. Еталонами були порошки Al_2O_3 , MgO, кокс, які були термооброблені за 1273 К на протязі 5 год. Наважка дорівнювала $30 \pm 0,2$ мг і $20 \pm 0,2$ мг (для динамічного термографічного аналізу) та $700 \pm 0,2$ мг (для ізотермічного термогравіметричного аналізу). У разі проведення лише термогравіметричного аналізу наважка дорівнювала $100 \pm 0,2$ мг. Зміна заданої температури була в межах $\pm 0,1$ К. Термопари ХК або ХА були поміщені у чохла із кварцового скла товщиною 0,2 мм, щоби виключити контакт матеріалу термопари із аналізуючою речовиною.

3. X-проміневий аналіз. Для проведення фазового аналізу зразків ВВ та плівок і порошоків, які утворилися в процесі тертя та зношування на поверхнях контактної пари, використовували: дифрактометри УРС-50 ІМ, ДРОН-1.0, ДРОН-2.0, ДРОН-3.0 і ДРОН-5.0; використовуючи Cu та Cr K_{α} , Fe K_{α} -випромінювання; селективно-поглинаючий нікелевий фільтр товщиною 20 мкм. Реєстрація спектрів проводилася в інтервалі подвійних 2θ -кутів від $4 \dots^{\circ}$ до $100 \dots^{\circ}$ з кроком $0,02 \dots^{\circ}$. Аналіз профілю спектру, із знаходженням положення ліній та їх індиціювання (hkl) у відповідності з вибраною кубічною моделлю елементарної чарунки, був проведений з використанням програми PCW-2.3. Періоди елементарної чарунки досліджуваних зразків визначали за дифрактограмами. Положення піків на дифрактограмах вимірювалися з точністю до $0,02 \dots^{\circ}$ за кутом 2θ . Періоди чарунок зразків уточнювалися за допомогою програми LATCON. Похибка під час визначення величин: d_{002} не перевищувала 0,03 %; L_c і L_a – 5 %. Форми і розміри турбостратних кристалітів (пакетів шарів гексагонів) характеризується: товщиною пакету L_c (у напрямку вісі c); шириною пакету L_a (у напрямку вісі a) та міжшаровою відстанню d_{002} . Розміри d_{002} [нм] і L_c [нм] визначали за відбиттям X-променів від площини (hkl) 002; L_a – від площин (hkl) 100, 101, 110 за формулами Воррена:

$$L_c = \frac{0,9\lambda}{d_{002} \cdot \cos \varphi}; \quad (1)$$

$$L_a = \frac{1,8\lambda}{d_{hkl} \cdot \cos \varphi}, \quad (2)$$

де $d_{hkl} = d_{100}, d_{101}, d_{110}$;
 λ – довжина хвилі X-проміневого випромінювання;
 $d_{100}, d_{101}, d_{110}$ – кутова напівширина ліній;
 φ – бреггівський кут.

Так як у вуглецевих матеріалах перехідних форм (турбостратна структура, аморфний вуглець, надмолекулярні утворення високого та надвисокого порядків, які вивчалися В.І. Касаточкіним), які властиві і ВВ, міститься набір пакетів шарів гексагонів різних розмірів, тому експериментально (фактично) визначали величини d_{002} , L_c , L_a як середньостатистичні, що зрозуміло, так як турбостратна структура відрізняється від кристалічної (тривимірної-упорядкованої) структури графітів двовимірним порядком у шарах гексагонів, яку можна назвати, певною мірою, наближеною до квазіграфітової з параметрами: $d_{002} = 0,336-0,347$ нм і більше; $L_c = 1-17,5$ нм; $L_a = 1,7-13,6$ нм (для графітів $d_{002} = 0,335-0,338$ нм; $L_c = 15-40$ нм і більше; $L_a = 70-300$ нм і більше).

II. Абразивність вуглецевих волокон

Абразивність ВВ може впливати на процеси зношування контртіла і утворення переносних плівок, які в основному пов'язані з наповнювачами. У цьому випадку вуглецеві волокна є «м'якими» абразивами як за своєю природою, так і за рахунок домішок (в основному золи), але достатньо абразивні, щоб вирівняти (нано- та мікро-) шорсткість спряженої поверхні на початку шляху тертя. Абразивність ВВ досліджували по відношенню до кульок із сталі ШХ-15 (HRC 60, діаметром $12,7 \pm 0,01$ мм у кульовому млинку із сталі 45. Для ВВ ТГН-Т типу LM з низьким вмістом золи (3,5 %), які були отримані за однією технологією, спостерігається така закономірність: з підвищенням кінцевої температури термообробки T_k від 1123 до 1473 К абразивність збільшується і за $T_k = 1473-1673$ К спостерігається її максимум; під час підвищення T_k від 1673 К до 2673 К ступінь абразивності ВВ зменшується (рис. 1). Таким чином, максимум абразивності відповідає максимуму міцності ВВ, тобто тій структурі, яка передує переходу ВВ до високоупорядкованої структури.

Дослідження абразивності різних типів ВВ та порошкових матеріалів у КМ дозволили встановити (рис. 2), що: низькомодульні волокна на основі ПАН більш абразивні, ніж на основі ГЦ; збільшення вмісту золи (C_3) і розміру частинок (графіт С-1: $C_3 = 1,5\%$, $d = 1-80$ мкм, основна фракція $\Delta d_0 = 1-8$ мкм; волокно ТГН-2м: $C_3 = 0,5\%$; $l_0 = 50-500$ мкм; $T_k = 2670$ К; волокно УТМ-8: $C_3 = 21\%$; $l_0 = 50-520$ мкм;

$T_k=1123$ К; волокно УТ-4: $C_3=20$ %; $l_0=40-500$ мкм; $T_k=723$ К; волокно ВМН-4: $C_3=0,3$ %; $l_0=50-520$ мкм; $T_k=2673$ К), як дисперсних, так і волокнистих матеріалів, збільшує їх абразивність. Для низькомодульних волокон і дисперсних графітів у почастковий період дроблення (~200 год.) спостерігається утворення плівки з дроблених частинок на поверхні кульок зі сталі ШХ-15, при цьому кількість перенесеного матеріалу тим більша, чим нижча T_k , вміст золи і розмір вихідних частинок.

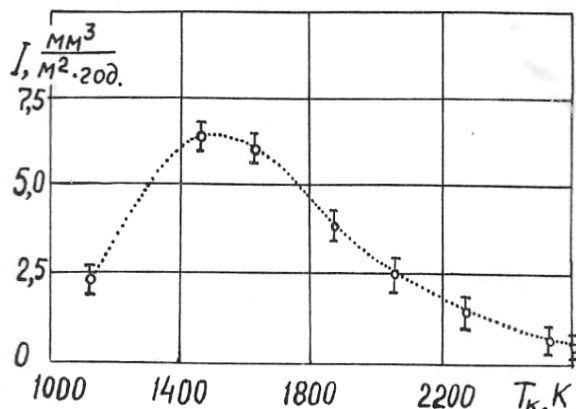


Рис. 1. Залежність абразивності вуглецевих волокон ТГН-Т (типу LM) по відношенню до сталі ШХ-15 (за питомою швидкістю зношування) від їх кінцевої температури термообробки під час дроблення 200 год. у кульовому млинку.

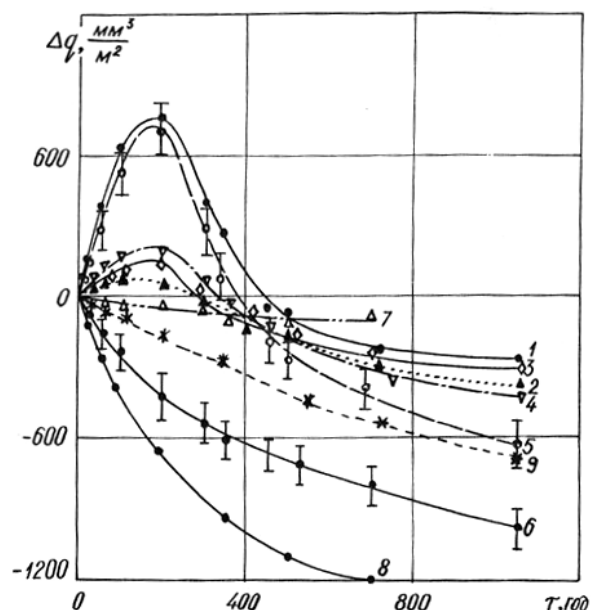


Рис. 2. Об'ємний знос кульок із сталі ШХ-15 (НВ 6ГПа) під час дроблення дисперсій вуглецевих матеріалів, порошоків полімеру і їх композицій у кульовому млинку із сталі 45 (НВ 4,5 ГПа): 1 – колоїдний графіт С-1; 2 – графіт ГЛ-1; 3 – графітоване волокно ТГН-2м; 4 – карбонізоване волокно УТМ-8; 5 – карбонізоване волокно УТ-4; 6 – графітоване волокно ВМН-4; 7 – ароматичний поліамід фенілон С-2; 8 – суміш фенілона С-2+графітованого волокна ТГН-2м (1:1).

У присутності порошку твердого полімеру АПА спостерігається полірування кульок (знос мінімальний), але у присутності ВВ абразивне зношування сталевих кульок у суміші полімер – ВВ нижча, ніж без дисперсій: якщо без ВВ або суміші $I=42,7$ мм³/м²·год. за 100 год. дроблення, а в присутності ВВ типу НМ $I=2,3$ мм³/м²·год. за 100 год., то у суміші твердий полімер-ВВ $I=2,2$ мм³/м²·год. за 500 год.

III. рН-метричний аналіз вуглецевих волокон

1. Порівнюючи рН водяних витяжок різних вихідних модифікованих вуглецевих волокон, отриманих за однією технологією, є можливість отримати переконливу картину зміни рН у залежності від кінцевої температури термообробки T_k ВВ. Результати дослідження зміни рН водяних витяжок графітованого волокна ТГН-2м за 293 К, яке попередньо було подрібнено 15 хв. за $f=117$ с⁻¹ (3000 об./хв.) у МРП-1 до насипної густини $\rho=160$ кг/м³, від часу додаткового подрібнення у кульовому млинку в атмосфері повітря наведені на рис. 3 [модуль ванни 25, експозиція 5 хв. (1); (2) 350 год.].

Залежність рН водяних витяжок графітованого волокна ТГН-2м від часу подрібнення (рис. 3) апроксимовано поліномом 5-го порядку. Рівняння апроксимації:

• для кривої (1):

$$y = -1E-10x^5 + 8E-08x^4 - 2E-05x^3 + 0,0025x^2 - 0,1396x + 8,4956 \quad (R^2 = 0,9800); \quad (3)$$

• для кривої (2):

$$y = -9E-11x^5 + 7E-08x^4 - 2E-05x^3 + 0,0021x^2 - 0,1052x + 7,9993 \quad (R^2 = 0,9945). \quad (4)$$

Для цих досліджень вибрана партія ГВ з яскраво вираженими основними властивостями. Як видно з рис. 3, із зростанням часу подрібнення в кульовому млинку сильно активованого волокна рН водяних витяжок зменшується від 8,23 до 4,06 (за експозиції 5 хв.) та від 7,92 до 4,35 (за експозиції 350 год.). Час експозиції ГВ у воді суттєво і порізнному впливає на рН водяних витяжок: якщо початковий стан характеризувати різницею між рН витяжок за 350 год. та 5 хв. експозиції, то для вихідного волокна $\Delta pH = pH_{350} - pH_5 = -0,31$, після 5год. подрібнення вихідного ГВ у кульовому млинку $\Delta pH = -0,47$; 10 год. – $\Delta pH = -0,41$; 25 год. – $\Delta pH = +0,33$; 50 год. – $\Delta pH = +0,54$; 100 год. – $\Delta pH = +0,54$; 200 год. – $\Delta pH = +0,25$; 300 год. – $\Delta pH = +0,29$ (рис. 3, криві 1 і 2). Це вказує на те, що крім CO₂ у розчині накопичуються гідропероксидні та оксидні сполуки, які спроможні до рекомбінацій.

2. Для підтвердження цього був проведений аналіз на виявлення карбоксильних і карбонільних груп за методом окислювання солянокислим гідроксиламіном у спиртовому середовищі. Для УТМ-8 знайдено, що вихідне волокно має 0,017 мг-екв./г

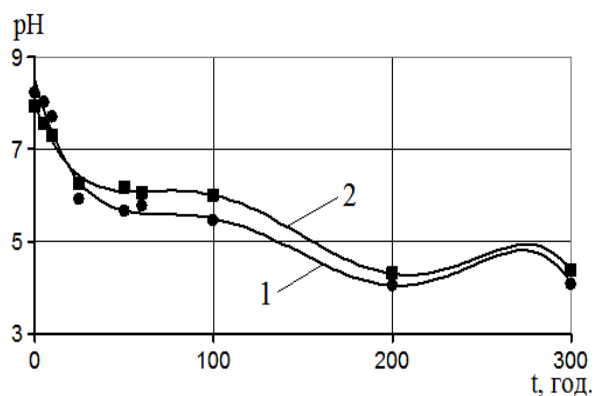


Рис. 3. Залежність рН водяних витяжок графітованого волокна ТГН-2м від часу подрібнення у кульовому млинку в атмосфері вологого повітря. Експозиція витяжок: 1 – 5 хв.; 2 – 350 год.

карбоксильних і 0,024 мг-екв./г карбонільних груп, після 12 хв. подрібнення в МРП-1 при $f = 117 \text{ c}^{-1}$, їх число збільшується до 0,028 і 0,036 мг-екв./г відповідно, а після додаткового 300 год. подрібнення в кульовому млинку в атмосфері вологого повітря їх кількість становила 0,05 і 0,09 мг-екв./г, а в кисні – 0,14 і 0,12 мг-екв./г відповідно.

3. Наступні дослідження були проведені з волокнами на основі ГЦ УТ-4 ($T_k=723 \text{ K}$), УТМ-8 ($T_k=1123 \text{ K}$) і ТГН-2м ($T_k=2673 \text{ K}$), отриманих за однією технологічною схемою у присутності каталізатора карбонізації $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ після 5 хв. подрібнення в МРП-1 до насипної густини 40 кг/м^3 (1) (табл. 1 і 2). Вже додаткове 5 хв. подрібнення волокон в МРП-1 при $f=117 \text{ c}^{-1}$ до насипної густини 80 кг/м^3 (2) приводить до зменшення відносно вихідних волокон ΔpH на 0,3; 0,43; 0,50 відповідно для УТ-4, УТМ-8, ТГН-2м (табл. 1 і 2).

Таблиця 1

Результати рН-метричних досліджень водяних витяжок вуглецевих волокон на основі ГЦ після термомеханічної дії на повітрі (експозиція 5 хв. за 295 К; модуль ванни 150)

№	Термічна та механічна дії	Частково карбонізоване волокно УТ-4 ($T_k=723 \text{ K}$)	Карбонізоване волокно УТМ-8 ($T_k=1123 \text{ K}$)	Графітоване волокно ТГН-2м ($T_k=2673 \text{ K}$)
1	вихідне модифіковане волокно+5 хв. подрібнення в МРП-1 (7000 об./хв.)	6,35	7,05	7,57
2	те саме, що й (1) + 5 хв. додаткового подрібнення в МРП-1 (7000 об./хв.)	6,05	6,62	7,07
3	те саме, що й (2) +10 хв. додаткового подрібнення в МРП-1 (7000 об./хв.)	5,80	6,26	6,65
4	те саме, що й (2) + подрібнення 210 год. у кульовому млинку	5,85	6,37	6,78
5	те саме, що й (4) + відпалення 20 год. за 523 К	3,95	6,02	6,62
6	те саме, що й (5) +додаткове подрібнення 210 год. у кульовому млинку	3,75	5,52	6,09
7	те саме, що й (2) + подрібнення 1050 год. у кульовому млинку	4,40	5,12	5,62
8	те саме, що й (7) + відпалення 20 год. за 523 К	2,80	4,67	5,27
9	те саме, що й (8) + додаткове подрібнення 1050 год. у кульовому млинку	2,50	4,02	4,49
10	те саме, що й (1) + подрібнення в дисмембраторі «Alpine» (22500 об./хв.; 8 кг/год.; 2 цикли)	–	6,25	–
11	те саме, що й (10) + відпалення 20 год. за 523 К	–	5,86	–
12	те саме, що й (11) + додаткове подрібнення в дисмембраторі «Alpine» (22500 об./хв.; 8 кг/год.; 2 цикли)	–	5,16	–

Таблиця 2

Оцінка внеску теплової та механічної дії у зменшенні рН водяних витяжок вуглецевих волокон

Операцій- на різниця за табл. 1	Термічна і механічна дія	Зменшення рН (-ΔрН)		
		Вуглецеве волокно		
		УТ-4 (T _к =723 К)	УТМ-8 (T _к =1123К)	ТГН-2м (T _к =2673 К)
(2)–(1)	внесок у ΔрН 5 хв. додаткового подрібнення КВ в МРП-1 після (1)	–0,30	–0,43	–0,50
(3)–(2)	внесок у ΔрН 10 хв. додаткового подрібнення КВ в МРП-1 після (2)	–0,25	–0,36	–0,42
(4)–(2)	внесок у ΔрН подрібнення 210 год. КВ у кульовому млинку після (2)	–0,20	–0,25	–0,29
(5)–(4)	внесок у ΔрН 20 год. відпалення за 523 К КВ після (4)	–1,90	–0,35	–0,16
(6)–(5)	внесок у ΔрН додаткового подрібнення 210 год. КВ у кульовому млинку після 20 год. відпалення за 523 К (5) та попереднього подрібнення 210 год. у кульовому млинку (4)	–0,20	–0,50	–0,53
[(4)–(2)]+ +[(6)–(5)]	внесок у ΔрН 420 год. подрібнення КВ у кульовому млинку (4)+(6)	–0,40	–0,75	–0,82
(7)–(2)	внесок у ΔрН 1050 год. подрібнення КВ у кульовому млинку після (2)	–1,65	–1,50	–1,45
(8)–(7)	внесок у ΔрН 20 год. відпалення КВ за 523 К після (7)	–1,60	–0,45	–0,35
(9)–(8)	внесок у ΔрН додаткового подрібнення 1050 год. КВ у кульовому млинку після 20 год. відпалення за 523 К (8) та попереднього подрібнення 1050 год. у кульовому млинку (7)	–0,30	–0,65	–0,78
[(7)–(2)]+ +[(9)–(8)]	внесок у ΔрН 2100 год. подрібнення КВ у кульовому млинку (7)+(9)	–1,95	–2,15	–2,23
(10)–(1)	внесок у ΔрН подрібнення УТМ-8 у дисмембраторі (10) після (1)	–	–0,80	–
(11)–(10)	внесок у ΔрН 20 год. відпалення УТМ-8 за 523 К після (10)	–	–0,39	–
(12)–(11)	внесок у ΔрН додаткового подрібнення УТМ-8 у дисмембраторі після (11)	–	–0,70	–
[(10)–(1)]+ +[(12)–(11)]	внесок у ΔрН 2-х операцій подрібнення у дисмембраторі	–	–1,50	–

Ще 10 хв. додаткового подрібнення в МРП-1 приводить до отримання волокон з насипною густиною 160 кг/м³, що ще знижує ΔрН на 0,25; 0,36; 0,42 відносно волокон (2) УТ-4, УТМ-8, ТГН-2м відповідно (табл. 2). Як видно з табл. 1, будь-які термомеханічні дії на ВВ приводять до зниження рН водяних витяжок, при цьому інтегральний ефект більший для низькокарбонізованого волокна, ніж для інших волокон.

4. Дамо оцінку абсолютному зменшенню ΔрН (накопиченню кисневих комплексів) і внеску кож-

ної дії у зменшення рН водяних витяжок ВВ (табл. 2). Для механічної дії (подрібнення в МРП-1; 210 год. подрібнення у кульовому млинку; додаткового 210 год. подрібнення після 20 год. термооброблених за 523 К) виявлена така закономірність: відносно більш досконала турбостратна структура ВВ накопичує у більшій кількості кисневі комплекси, які схильні переходити у розчин у формі CO₂, водень пероксиду та гідрпероксиду. Можливо, частково-карбонізовані та карбонізовані волокна окиснюються інтенсивніше, але утво-

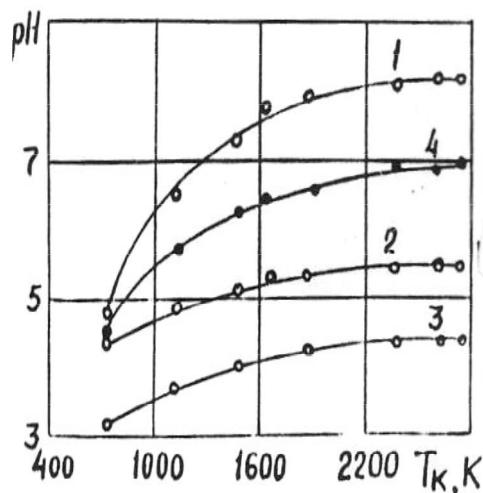


Рис. 4. Залежність рН водяних витяжок вуглецевого волокна ТГН-Т від кінцевої температури термообробки ВВ: 1 – вихідне волокно; 4 – після 12 хв. Дроблення в МРП-1 за 117 c^{-1} ; 2 – те ж саме, що й (4)+дроблення 200 год. у кульовому млинку (вологе повітря); 3 – те ж саме, що й (4)+1050 год. дроблення у кульовому млинку (вологе повітря). Експозиція 15 хв. за 293 К, модуль ванни-33.

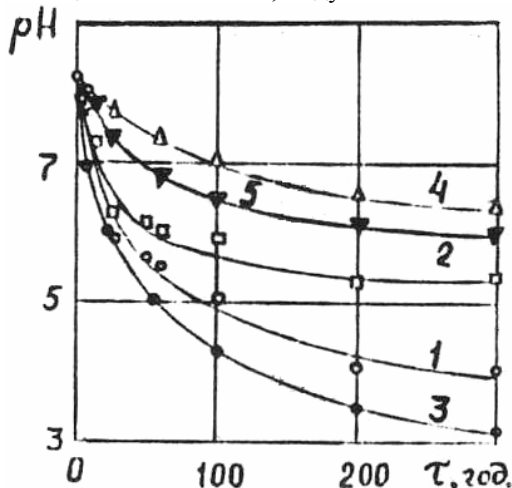


Рис. 5. Залежність рН водяних витяжок графітованого волокна ТГН-2м від часу дроблення у кульовому млинку в атмосфері: 1, 2 – вологе повітря; 3 – кисню; 4 – сухого азоту; 5 – вуглекислого газу. Експозиція витяжок: 1, 3, 4, 5 – 5 хв., 2 – 350 год.

рюють більш стійкі кисневі комплекси. Час попереднього подрібнення ВВ за високих частот у МРП-1 сильно впливає на процес подальшого окиснення під час наступних термічних та механічних дій на ВВ. Так, для ТГН-2м з насипною густиною $\rho=40 \text{ кг/м}^3$, зміна ΔpH під час подрібнення в МРП-1 + 210 год. у кульовому млинку відносно вихідного волокна (2) становить 0,79, а для $\rho=160 \text{ кг/м}^3$ – вже 0,95. Судячи з однакової величини $\Delta\text{pH}\approx 1,95$ під час подрібнення в МРП-1+1050 год. у кульовому млинку для всіх ВВ [порівняно з вихідним волокном (1)], можна стверджувати про наявність межі насичення поверхні ВВ кисневими комплексами. Після 210 год. подрібнення активо-

ваних ВВ найбільших змін зазнають графітовані волокна (табл. 1 і 2).

І навпаки, 20 год. відпалення за 523 К приводить подрібнені ВВ до накопичення кисневих комплексів, розчинних у воді, більше у частково-карбонізованих волокнах, ніж у графітованих (табл. 2). З цього можна зробити висновок, що, у залежності від кінцевої температури термообробки ВВ, часу попередньої механічної активізації та термомеханічної дії на поверхні ВВ утворюються різні кисневі комплекси. Порівняння процесів подрібнення карбонізованого волокна УТМ-8 ($T_k=1123 \text{ K}$) в МРП-1 (15 хв.; 7000 об./хв.), кульовому млинку (1050 год.) та в дисмембраторі (22500 об./хв.; 8 кг/год.; 2 цикли) привело до таких змін ΔpH : – 0,79; –1,5; –0,80 відповідно.

Як видно з рис. 4, рН водяних витяжок зростає під час збільшення T_k ВВ, а зміна типу апарату для хемо-механічної активації з МРП-1 до КМ приводить до зміни величини рН. Як видно з рис. 4 у КМ ВВ досягають менших значень рН, при цьому збільшення часу подрібнення у КМ від 200 до 1050 год. значно зменшує рН ВВ.

Як видно із рис. 5, природа газового середовища значно впливає на рН водяних витяжок із ВВ: 1) подрібнення ВВ порівняно з сухим азотом та вуглецевим газом у вологому повітрі та, особливо, у кисні рН водяних витяжок ВВ набагато менша; 2) зміна часу експозиції ВВ у воді від 5 хв. до 350 год. приводить до суттєвого збільшення рН; 3) час хемо-механічної активації від 0 до 300 год. приводить до значного зменшення рН для будь-яких умов експерименту.

IV. X-проміневий аналіз вуглецевих волокон

Хемо-механічна та термомеханічна активації вуглецевих волокон, на відміну від графітів, приводять до удосконалення турбостратної структури. 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. Для ВВ ТГН-Т міжшарова відстань $d(002)$ зменшується (рис. 6), а протяжність пакету шарів гексагонів $L_a(100)$ значно зростає під час 200 год. хемо-механічної активації на ВВ у КМ, при цьому обидва параметра значно зменшуються із збільшенням температури T_k (ТТО) ВВ від 1173 до 2673 К. За температури 2573-2673 К відстань між атомами Карбону в ґратці близька до графіту (табл. 3). Для ВВ з $T_k=723 \text{ K}$ (УТ-4), 1123 К (УТМ-8), 2673 К (ТГН-2м) збільшення часу хемо-механічної активації на ВВ у КМ від 0 до 2050 год. приводить до зменшення міжшарової відстані $d(002)$ та зростанню товщини $L_c(100)$ (рис. 7) та протяжності $L_a(100)$ пакету шарів гексагонів (найбільше для УТМ-8) (табл. 4).

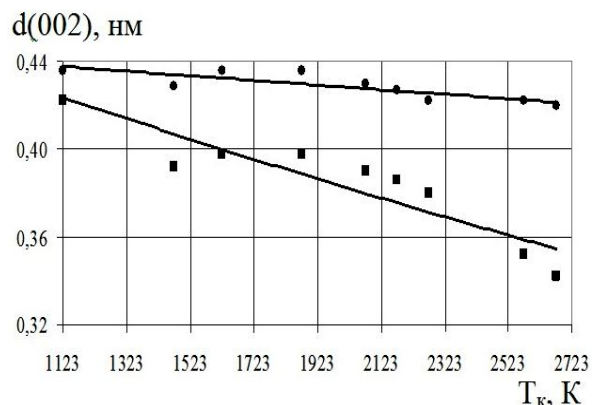


Рис. 6. Залежність міжшарової відстані для вуглецевого волокна ТГН-Т після 200год. хемо-механічної активації у кульовому млинку від кінцевої температури теплової обробки T_k (ТТО): ● – вихідне волокно; ■ – після 200год. обробки у КМ.

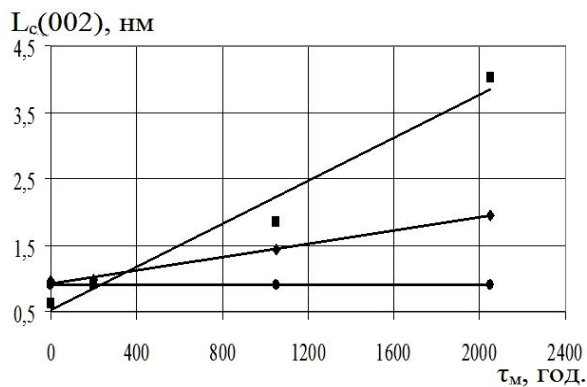


Рис. 7. Залежність товщини пакету шарів гексагонів від часу подрібнення вуглецевого волокна у кульовому млинку: УТ-4 – ●; УТМ-8 – ■; ТГН-2М – ◆.

Таблиця 3

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

Таблиця 4

Вплив часу подрібнення вуглецевих волокон у кульовому млинку на параметри турбостратної фази

Час подрібнення у кульовому млинку, год.	Розміри турбостратної фази, нм			
	параметр структури	УТ-4 ($T_k=723$ К)	УТМ-8 ($T_k=1123$ К)	ТГН-2М ($T_k=2673$ К)
0	$d(002)$	0,396	0,386	0,351
200	$d(002)$	0,386	0,380	0,351
1050	$d(002)$	0,380	0,365	0,347
0	$d(100)$	–	–	0,210
200	$d(100)$	0,209	0,200	0,209
1050	$d(100)$	0,205	0,204*	0,208 (0,202*)
0	$L_c(002)$	–	0,614	0,958
200	$L_c(002)$	0,905	0,918	0,975
1050	$L_c(002)$	1,800	1,850	1,440
0	$L_a(100)$	–	–	4,37
200	$L_a(100)$	18,0	18,0	5,26
1050	$L_a(100)$	53,0**	53,0**	8,8 (8,75**)

* $d(101)$, решта $d(100)$; ** $L_c(101)$, решта $L_a(100)$.

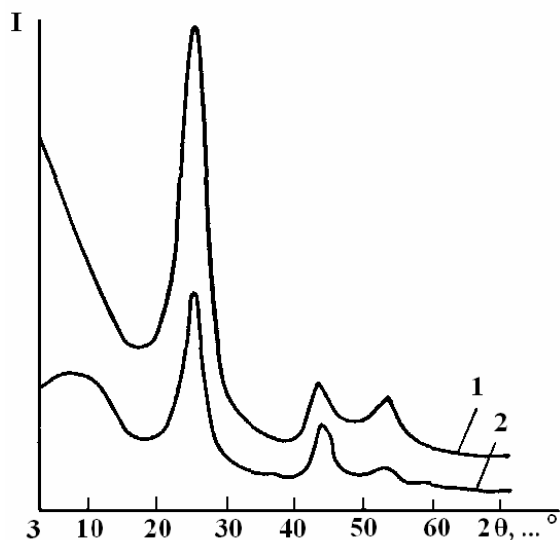


Рис. 8. Дифрактограми високомодульного графітованого ПАН-волокна за 2673 К (вуглецеве волокно ВМН-4): 1 – вихідне волокно після 15 хв. подрібнення в дробарці МРП-1 (7000 об./хв.); 2 – (1) + 200 год. механічної активації у КМ (а).

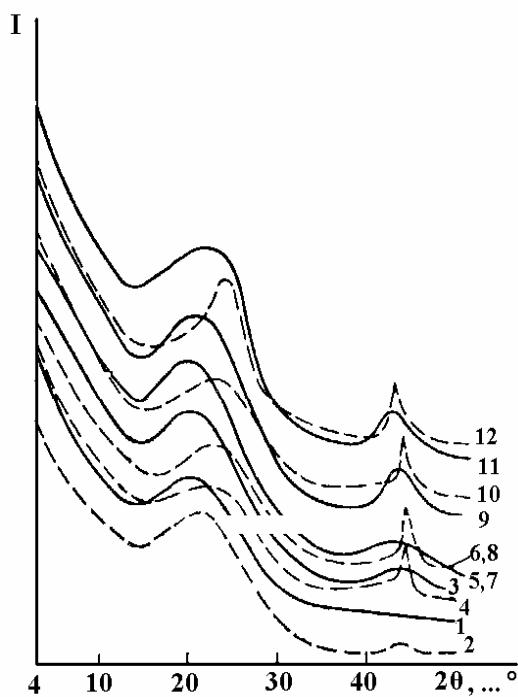


Рис. 9. Дифрактограми карбонізованих ГЦ-волокон вуглецевих волокон ТГН-Т з кінцевою температурою термообробки (T_k): 1, 2 – 1123 К; 3, 4 – 1473 К; 5, 6 – 1623 К; 7, 8 – 1873 К; 9, 10 – 2273 К; 11, 12 – 2573 К (суцільні лінії – вихідні волокна після 3,6 хв. подрібнення в МРП-1 (7000 об./хв.); крисковані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

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. 8).

Аналогічні дифрактограми для вуглецевих волокон (типу LM) за різними операціями хемотермічної та хемо-механічної активації приведені на рис. 9-14.

Після 200 год. хемо-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.

Ці результати дослідження підтверджують раніше відкрите явище удосконалення турбостратної (двовимірноупорядкованої) структури вуглецевих волокон під дією хемо-механічних чинників.

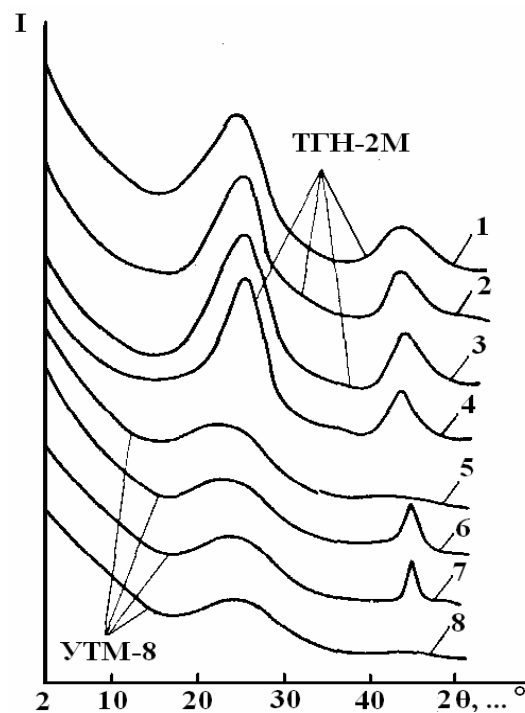


Рис. 10. Дифрактограми графітованого ГЦ-волокна за 2673 К (вуглецеве волокно ТГН-2М) (1-4) та карбонізованого ГЦ-волокна за 1123 К (вуглецеве волокно УТМ-8) (5-8): 1, 5 – вихідне волокно після подрібнення 11 хв. в дробарці МРП-1 (7000 об./хв.); 2, 6 – волокно (1, 5) + 350 год. механічної активації у КМ; 3, 7 – волокно (2, 6) + ізотермічний відпал за 473 К на протязі 12 год.; 4, 8 – волокно (2, 6) + динамічний відпал від 273 до 813 К зі швидкістю 0,025-0,04 К/с.

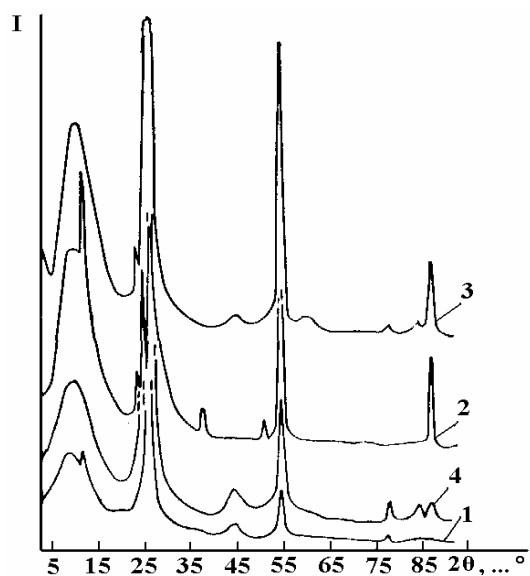


Рис. 11. Дифрактограми кристалічного ліварного графіту ГЛ-1 (КЛЗ) (1, 2) та колоїдного графіту С-1 (3, 4) до (2, 3) і після (1, 4) 200 год. механічної активації (подрібнення) у КМ.

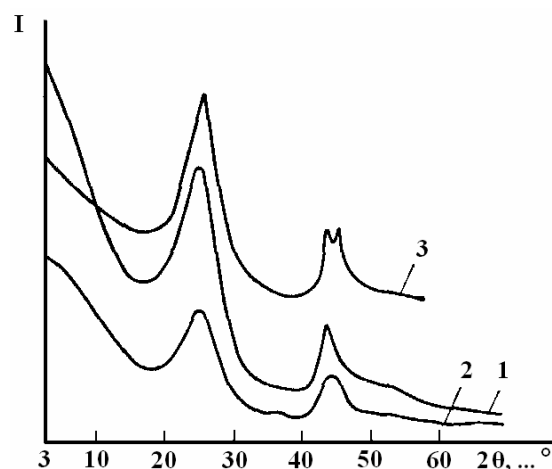


Рис. 12. Дифрактограми графітованого ГЦ-волокна за 2673 К вуглецевого волокна ТГН-2м: 1 – вихідне волокно після подрібнення 3,3 хв. у дробарці МРП-1 (7000 об./хв.); 2 – волокно (1) + 200 год. механічної активації у КМ; 3 – волокно (1) + 1050 год. механічної активації у КМ.

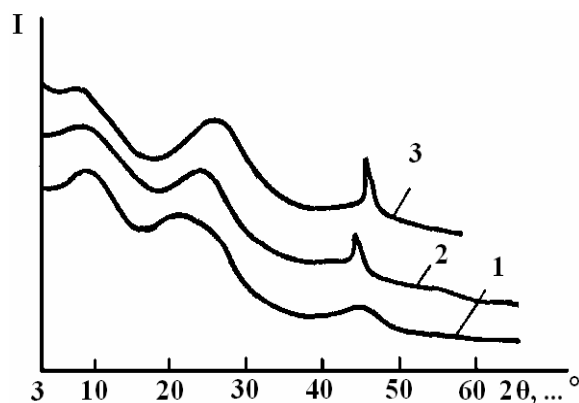


Рис. 13. Дифрактограми карбонізованого ГЦ-волокна за 1123 К вуглецевого волокна УТМ-8: 1 – вихідне волокно після подрібнення 3,3 хв. у дробарці МРП-1; 2 – волокно (1) + 200 год. механічної активації у КМ; 3 – волокно (1) + 1050 год. механічної активації у КМ.

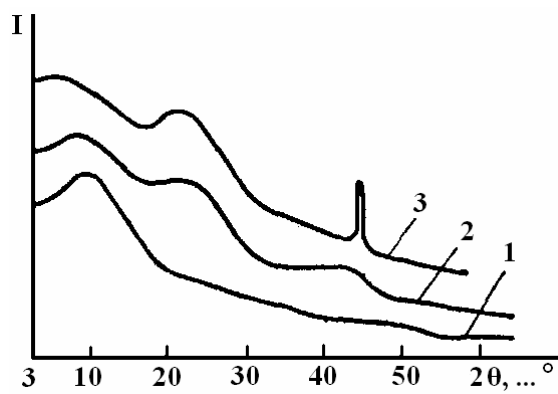


Рис. 14. Дифрактограми частково-карбонізованого за 723 К ГЦ-волокна вуглецевого волокна УТ-4: 1 – вихідне волокно після подрібнення 5хв. у дробарці МРП-1 (7000 об./хв.); 2 – волокно (1) + 200 год. механічної активації у КМ; 3 – волокно (1) + 1050 год. механічної активації у КМ.

V. Термографічний аналіз вуглецевих волокон

За результатами термографічного аналізу ВВ ТГН-Т температура начала $T_{\text{омах}}$ екзоефекту зменшується на 20-265 К (для вихідних ВВ) та 78-230 К (після 200 год. КМ) в інтервалі $T_{\text{к}}=1173-2673$ К, що пов'язано із зростанням низькотермостійких кисневих комплексів на поверхнях ВВ під час хемо-механічної дії в КМ та їх відпалу за більш низьких температур порівняно з вихідними ВВ.

Характерна термограма і термогравіограма показані на рис. 15. Оброблені експериментальні дані приведені в табл. 5. Модифіковані вуглецеві волокна попередньо подрібнювали в МРП-1 (7000

об./хв.) до $\rho=40-460$ кг/м³. На термограмах спостерігається 1 ендоефект ($T_{\text{мін}}$) і 1 екзоефект (для 5-50 год. подрібнення – 3 екзоефекти). Мінімум ендоефекту ($T_{\text{мін}}$) відповідає втратам вільної і зв'язаної води та перетворень гідроксильних груп за $T_{\text{к}}=368-400$ К (табл. 5). Подрібнення ТГН-2м 344-1050 год. викликає виникнення ендоефекту, який не зникає і після динамічного відпалення, що доводить про гідрофілізацію поверхні графітових матеріалів під час подрібнення більше 300 год. Тривале статичне відпалення за 423-523 К приводить до зникнення ендоефекту і навпаки – динамічне відпалення від 293 до 940 К із швидкістю підвищення температури 0,05-0,07 К/с мало впливає на прояв ендоефекту.

Таблиця 5

Результати термографічного аналізу вуглецевих волокон, коксу та графіту (вихідні матеріали та після термічної і механічної дії)

Вуглецеве волокно	Основа	Кінц. температура термообробки, К	Термомеханічна дія	Первинне нагрівання			Вторинне нагрівання		
				Tmin, К	Tomax, К	Tmax, К	Tmin, К	Tomax, К	Tmax, К
УГ-4 (відмите)	ГЦ	723	1) вихідне	398	434	610	379	590	738
			2) (1)+210 год. дроблення (в КД)	393	401	536	378	535	726
			3) (2)+20 год. відпалення за 423 К	393	430	541	370	513	726
			4) (2)+20 год. відпалення за 523 К	–	422	663	–	531	732
			5) (4)+210 год. дроблення (в КД)	391	403	539	370	536	723
			6) (1)+1050 год. дроблення (в КД)	390	400	524	369	527	738
УТМ-8	ГЦ	1123	1) вихідне	392	525	805	373	685	815
			2) (1)+210 год. дроблення (в КД)	394	436	740	374	610	798
			3) (2)+20 год. відпалення за 423 К	–	463	713	–	575	778
			4) (2)+20 год. відпалення за 523 К	–	550	736	–	583	794
			5) (4)+210 год. дроблення (в КД)	397	428	678	372	610	770
			6) (5)+20 год. відпалення за 523 К+210 год. дроблення (в КД)	400	415	590	368	540	723
			7) (1)+1050 год. дроблення (в КД)	398	405	718	370	625	773
ТГН-2м	ГЦ	2673	1) вихідне	–	825	998	–	828	1010
			2) (1)+210 год. дроблення (в КД)	–	440	696	–	585	790
			3) (2)+20 год. відпалення за 423 К	–	468	712	–	636	775
			4) (2)+20 год. відпалення за 523 К	–	536	715	–	594	800
			5) (4)+210 год. дроблення (в КД)	–	422	676	–	588	746
			6) (1)+1050 год. дроблення (в КД)	378	428	688	378	587	777
ТМП-3	ГЦ	2673	1) вихідне	–	776	919	–	659	920
			2) (1)+210 год. дроблення (в КД)	385	418	595	–	530	690

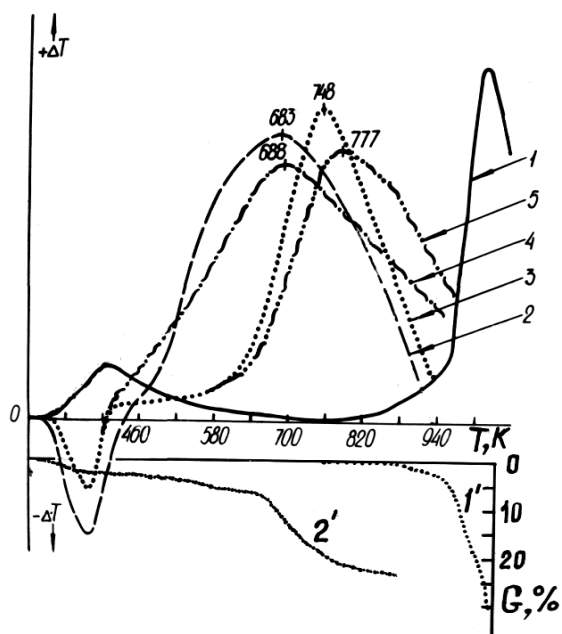


Рис. 15. Термограма (1-5) та термогравіограма (1', 2') графітованого волокна ТГН-2м (LM; ГЦ; $T_k=2670$ K): 1,1' – вихідне; 2,2' – вихідне (1,1') після 344 год. подрібнення в кульовому млинку; 3 – те ж саме, що й (2), + динамічне відпалення від 293 до 940 K із швидкістю 0,05-0,07 K/с; 4 – вихідне (1) після 1050 год. подрібнення в кульовому млинку; 5 – те ж саме, що й (4), + динамічне відпалення за режимом (3).

Термографічний аналіз подрібнених графітованих волокон ТГН-2м у КМ (рис. 15, 16, табл. 5) виявляє екзоефект, початок якого ($T_{\text{оmax}}$) зменшується від 820 до 413 K, а максимуми (T_{max}) – від

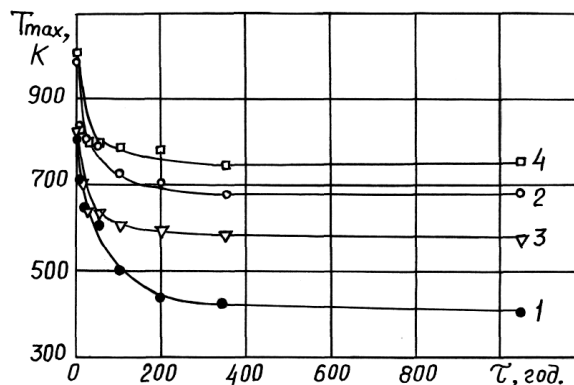


Рис. 16. Залежність початку ($T_{\text{оmax}}$) (1,3) і максимуму (T_{max}) (2,4) екзоефекту під час нагрівання від часу подрібнення вуглецевого волокна ТГН-2м в кульовому млинку: 1,2 – первинне нагрівання; 3,4 – вторинне нагрівання.

996 до 688 K у залежності від тривалості механічної дії від 0 до 1050 год. Ймовірно, на поверхні вуглецевих волокон утворюються кисневі комплекси різного ступеня стійкості до теплового впливу, що підтверджується ступінчатою кривою екзоефекту при 5-50 год. подрібнення.

Реакційна здатність подрібнених вуглецевих волокон графітованого волокна ТГН-2М з 12% піровуглецевим покриттям (волокно ТМП-3) до кисню повітря значно збільшується, про що свідчить зсув екзоефектів (табл. 5) 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.

Література

1. Г.О. Сіренко, Створення антифрикційних матеріалів на основі порошків термостійких полімерів та вуглецевих волокон (Дис. ... докт. техн. наук, Київ, 1997).
2. Л.М. Солтис, Фізико-хімічні трибоконтактні явища на мікрошорстких поверхнях полімерного композиту та металу (Дис. ... канд. хім. наук, Івано-Франківськ, 2012).
3. М.Б. Складанюк, Фізико-хімія металізації поверхонь та трибологічні властивості високодисперсних карбонізованих вуглецевих волокон, отриманих за хемо-механо-активаційною технологією (Дис. ... канд. фіз.-мат. наук, Івано-Франківськ, 2015).

Сіренко Геннадій Олександрович – заслужений діяч науки і техніки України, доктор технічних наук, професор, академік Академії технологічних наук України, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Солтис Любов Михайлівна – кандидат хімічних наук, член-кореспондент Академії технологічних наук України, викладач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Складанюк Марія Богданівна – кандидат фізико-математичних наук, старший лаборант кафедри неорганічної та фізичної хімії.