

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«ПРИКАРПАТСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені ВАСИЛЯ СТЕФАНІКА»

На правах рукопису

СКЛАДАНЮК

Марія Богданівна

УДК 620.178.1.002.237;678.5.029.6:669

**ФІЗИКО-ХІМІЯ МЕТАЛІЗАЦІЇ ПОВЕРХОНЬ
ТА ТРИБОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОДИСПЕРСНИХ
КАРБОНІЗОВАНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКОН, ОТРИМАНИХ ЗА
ХЕМО-МЕХАНО-АКТИВАЦІЙНОЮ ТЕХНОЛОГІЄЮ**

01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник:

Сіренко Геннадій Олександрович

заслужений діяч науки і техніки України,
академік АТН України,
доктор технічних наук, професор

Ідентичність всіх примірників дисертації

ЗАСВІДЧУЮ:

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради Д 20.051.06

к. ф.-м. н., доцент

Яблонь Л.С.

_____ 2015 р.

Івано-Франківськ – 2015

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ.....	6
ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ 1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ.....	15
1.1. Класифікація та властивості вуглецевих волокнистих матеріалів і вуглецевих волокон.....	15
1.1.1. Класифікація вуглецевих волокнистих матеріалів і вуглецевих волокон.....	15
1.1.2. Властивості вуглецевих волокнистих матеріалів.....	17
1.1.3. Вибір вуглецевого волокна.....	28
1.2. Явище вибіркового переносу міді в динамічному контакті поверхонь металів та ефект квазібеззносності.....	30
1.3. Хімічна металізація графітових поверхонь.....	36
1.3.1. Взаємодія металів з карбоном поверхні вуглецевих волокон.....	36
1.3.2. Технологія металізації поверхонь графітованих вуглецевих волокон.....	38
1.3.2.1. Підготовка поверхонь графітованих волокон до металізації....	38
1.3.2.2. Загальні основи отримання металічних покриттів.....	42
1.3.2.3. Хімічне міднення графітованих поверхонь.....	44
Висновки до розділу 1.....	47
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ РЕЧОВИН.....	50
2.1. Матеріали дослідження.....	50
2.2. Методи та методики досліджень.....	55
Висновки до розділу 2.....	70
РОЗДІЛ 3. ФІЗИКО-ХІМІЯ ПОВЕРХОНЬ КАРБОНІЗОВАНИХ ВУГЛЕ- ЦЕВИХ ВОЛОКОН, ОТРИМАНИХ ЗА ХЕМО-МЕХАНО-АКТИВАЦІЙ- НОЮ ТЕХНОЛОГІЄЮ.....	71
3.1. Перетворення та взаємодія Р, В - антипіренів з карбоном поверхонь вуглецевих волокон.....	75

3.1.1. Взаємодія Р -вмісної сполуки з карбоном поверхні вуглецевого волокна.....	75
3.1.2. Взаємодія В – вмісної сполуки з карбоном поверхні вуглецевого волокна.....	77
3.2. Взаємодія кисню з карбоном поверхні вуглецевого волокна.....	79
3.3. Вивчення фізико-хімії поверхні вуглецевих волокон фізичними і хімічними методами досліджень.....	85
Висновки до розділу 3.....	93
РОЗДІЛ 4. ТЕХНОЛОГІЯ ТА ФІЗИКО-ХІМІЯ МЕТАЛІЗАЦІЇ ПОВЕРХОНЬ ВИСОКОДИСПЕРСНИХ КАРБОНІЗОВАНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКОН, ОТРИМАНИХ ХЕМО-МЕХАНІЧНОЮ АКТИВАЦІЄЮ	95
4.1. Структура та фазовий склад поверхневих шарів міднених карбонізованих вуглецевих волокон за модифікованою формальдегідною технологією.....	95
4.2. Структура міднених карбонізованих вуглецевих волокон та фазовий склад поверхневих шарів за твердофазною технологією.....	102
4.2.1. Твердофазна залізна технологія міднення.....	102
4.2.2. Твердофазна цинкова технологія міднення.....	104
4.3. Інші методи зменшення пасивації поверхні під час міднення карбонового вуглецевого волокна.....	108
4.3.1. Зменшення пасивації поверхні мідненого волокна за рахунок синтезу мідненого комплексу.....	108
4.3.2. Зменшення пасивації поверхні мідненого волокна ніколюванням.....	109
4.4. Структура та фазовий склад багатошарового покриття на поверхнях карбонізованих вуглецевих волокон за двома технологіями міднення.....	111
4.5. Модифікація мідного покриття поверхні карбонізованого вуглецевого волокна нанокристалічними частинками халькогенідів металів.....	114
4.6. Створення багатошарового покриття на поверхнях карбонізованих вуглецевих волокон із різнорідних металів.....	126

4.7. Оцінка щільності металевих покриттів на поверхні високодисперсних карбонізованих вуглецевих волокон.....	128
Висновки до розділу 4.....	131
РОЗДІЛ 5. ТРИБОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОДИСПЕРСНИХ КАРБОНІЗОВАНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКОН, ОТРИМАНИХ ЗА ХЕМО-МЕХАНО-АКТИВАЦІЙНОЮ ТЕХНОЛОГІЄЮ.....	132
5.1. Трибологічні властивості вуглецевих волокон у стані вільної дисперсії.....	132
5.1.1. Абразивність вуглецевих волокон.....	132
5.1.2. рН-метричний аналіз вуглецевих волокон.....	134
5.1.3. Х-променевиий аналіз вуглецевих волокон.....	140
5.1.4. Термографічний аналіз вуглецевих волокон.....	142
5.1.5. Мас-спектральний аналіз вуглецевих волокон.....	144
5.1.6. Електронна мікроскопія, електроннографія та рентгенівський аналізи вуглецевих волокон.....	145
5.2. Трибологічні властивості вуглецевих волокон у складі полімерного композитного матеріалу.....	146
5.2.1. Вплив одношарового та багат шарових покриттів карбонізованого волокна на трибологічні властивості полімерного композиту.....	146
5.2.2. Вплив технологічних та трибологічних чинників на ефект післядії та зносостійкість полімерного композиту.....	148
5.3. Дослідження трибологічних властивостей полімерних композитів в режимі вибіркового переносу міді в контактi двох твердих тіл.....	148
5.4. Оптимізація матеріалу флубон для стендових та промислових випробувань.....	155
Висновки до розділу 5.....	157
РОЗДІЛ 6. СТЕНДОВІ ТА ПРОМИСЛОВІ ВИПРОБУВАННЯ МАТЕРІАЛІВ.....	161
6.1. Досліджені матеріали.....	161
6.2. Стендові випробування матеріалів.....	161
6.3. Промислові випробування матеріалів.....	163

	5
Висновки до розділу 6.....	169
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ.....	170
ЛІТЕРАТУРНІ ДЖЕРЕЛА ІНФОРМАЦІЇ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ... 	172
ДОДАТКИ.....	200

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

- АГНКС – автоматична газонаповнююча компресорна станція
- АПА – ароматичний поліамід
- ВВ – вуглецеві волокна
- ВВМ – вуглецеві волокнисті матеріали
- ВПМ – вибірковий перенос міді
- ГВ – графітовані волокна
- ГЦ – гідратцелюлозні волокна
- ДІГ – дезінтегратор
- ДМБ – дисмембратор
- (з) – залізна технологія
- КБЗ – квазібеззносність
- КВ – карбонізовані волокна
- КГВ – квазіграфітовані волокна
- КМ – кульовий млинок
- КММ – композиційний матеріал на основі металевої матриці
- КПАН – кополімер на основі полі акрилонітрилу та гідратцелюлози
- (мф) – модифікована формальдегідна технологія
- НП – нафтовий пек
- ПАН – поліакрилонітрил
- ПВ – піровуглець
- ПГ – пірографіт
- Пк – покриття
- СВ – скляні волокна
- СЗТ – система зношування і тертя
- ТТО – кінцева температурна термообробка
- (ф) – формальдегідна технологія
- ХМА – хемо-механо-активаційна технологія
- (ц) – цинкова технологія
- ЧКВ – частинно карбонізовані волокна

ВСТУП

Актуальність теми. Поступ у багатьох галузях техніки приводить до форсування режимів роботи та теплонапруженості динамічного контакту поверхонь твердих тіл. Вузли тертя стали лімітуючими складовими частинами під час експлуатації машин, апаратів та механізмів і, в першу чергу, компресорів без мащення високого і середнього тисків.

Незважаючи на те, що протягом останніх двадцяти років розроблено низку антифрикційних матеріалів на основі полімерів, проблема працездатності вузлів тертя із застосуванням цих матеріалів у компресорах без мащення або при обмеженому мащенні середнього та високого тисків для вологих, сухих і надсухих газів залишається гострою.

Створення хемо-механо-активаційної технології (ХМА-технології) та самозмащувальних антифрикційних матеріалів на основі полімерів та дисперсій вуглецевих волокон (ВВ) дозволило зробити значний якісний стрибок у забезпеченні роботоздатності, значного (у 1,5-15 разів) підвищення зносостійкості та ресурсу роботи ущільнювальних елементів цих машин, апаратів, механізмів і підвищити їх надійність у роботі. Але у матеріалів, створених за ХМА-технологією, є високі потенціальні можливості у ще більшому зростанні зносостійкості та ресурсу роботи ущільнювальних елементів шляхом використання металевих покриттів поверхонь наповнювачів – ВВ та введення їх у полімерну матрицю антифрикційних матеріалів. Відомо, що технології металізації графітованих поверхонь не придатні до міднення високодисперсних карбонізованих за кінцевої температурної термообробки T_k (ТТО) 723-2073 К вуглецевих волокон, що одержані у присутності антипіренів – натрій тетраборату та діамоній фосфату – та піддані хемо-механічній активації для реалізації явища вибіркового переносу міді (ВПМ) в динамічному контакті поверхонь двох твердих тіл, тобто створення квазібеззносної пари тертя. Не досліджені у достатньому обсязі стан та фізико-хімія поверхонь карбонізованих вуглецевих волокон (КВ), підданих хемо-механічній активації (ХМА), та трибологічні властивості вихідних і металізованих волокон, а також фізико-хімія трибоконтатних поверхонь полімерних композитів, наповнених такими

волокнами. Мало вивченими залишаються процеси металізації, переважно міднення, ХМА карбонізованих волокон, з метою створення на їх поверхнях нанорозмірних стабільних шарів міді та комплексних сполук міді, які би забезпечили явище ВПМ у контакті полімерний композит – метал. Незважаючи на те, що явище ВПМ в динамічному контакті сталь-сталь, сталь-мідні сплави і, відповідно, умови прояву ефекту квазібеззносності (КБЗ) цих пар, відкрите та досліджене у другій половині ХХ століття, актуальним на сьогодні є їх дослідження в кон-такті полімерний композит – метал.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана в ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» на кафедрі неорганічної та фізичної хімії відповідно за тематикою та планами науково-дослідних робіт університету, а також частково в ДВНЗ «Хмельницький національний університет» у між кафедральній навчально-науковій лабораторії композиційних і мастильних матеріалів та в рамках програми наукових досліджень теми Міністерства освіти і науки України «Створення нового покоління композиційних антифрикційних матеріалів на основі полімерних композитів і мастильних матеріалів на основі хімічно модифікованих мінеральних рідин та рослинних олій» (№ 0113U006315); «Наноплівки, наноматеріали та контактні явища під час високих і надвисоких тисків у динамічному контакті» (№ 0113U006313); «Розробка нових методів, процедур та критеріїв у теорії математичного планування та аналізу експериментів і пошуку оптимальних рішень» (№ 0113U006390).

Об'єкт дослідження – фізико-хімічні процеси металізації та трибологічні властивості металізованих вуглецевих волокон.

Предмет дослідження – фізико-хімічні явища та процеси одно- та багатошарових різнометалевих покриттів та їх трибологічні властивості на поверхнях карбонізованих вуглецевих волокон, підданих обробці з використанням хемо-механо-активаційної технології, які приводили би до реалізації явища вибіркового переносу міді і, відповідно, до ефекту квазібеззносності динамічного контакту полімерний композит – метал.

Мета і завдання дослідження. Мета роботи полягала в розробці фізико-хімічних та технологічних основ металізації поверхонь та трибологічних властивостей високодисперсних карбонізованих вуглецевих волокон, отриманих за хіміко-термічною та механічною активацією, для реалізації явища вибіркового перенесення міді – ефекту квазібеззносності динамічного контакту поверхонь полімерний композит – метал в умовах надграничних, граничних та середніх питомих навантажень у вологих газах та рідинах.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні завдання:

1. Дослідити фізико-хімію поверхонь карбонізованих за ТТО $T_k=723-2073$ К вуглецевих волокон на основі гідратцелюлозних волокон (ГЦ) під час хемо-термічної активації їх поверхонь антипіренами – сполуками фосфору і бору – та хемо-механічної активації цих волокон шляхом подрібнення в апаратах з числом обертів робочих органів $n=2000-22500$ за хвилину.

2. Дослідити фізико-хімію міднення поверхонь високодисперсних карбонізованих вуглецевих волокон, підданих хемо-механічній активації, за формальдегідною (ф) та цинковою (ц) технологіями.

3. Розробити методи покриття та відновлення міді (зменшення пасивації поверхонь) у нано - та мікросферах $[Cu^0+Cu_2O+CuO]$ і $[Cu^0+Cu_2O]$. Створити багатошарові покриття міді на підкладках Ni^0 , Pb^0 , Fe^0 , PbS , Au^0 , Ag^0 тощо.

4. Вивчити фазовий склад поверхневих шарів металізованих волокон. Розробити методи оцінки щільності металізованих покриттів на високодисперсних вуглецевих волокнах.

5. Вивчити трибологічні властивості високодисперсних карбонізованих вуглецевих волокон (без покриття та з металічним покриттям) у вільному дисперсійному стані під час модельного динамічного контакту металевих тіл та у складі полімерних композитів під час динамічного контакту з металевою поверхнею контртіла.

6. Дослідити явище вибіркового переносу міді у динамічному контакті полімерний композит (з покриттям карбонізованих волокон міддю) – сталь.

7. Дослідити вплив типу сполук міді у забезпеченні явища вибіркового переносу міді у динамічному контакті метал – метал і полімерний композит – метал на лабораторних машинах тертя.

8. Перевірити ефективність розроблених полімерних композитів, наповнених високодисперсними металізованими карбонізованими вуглецевими волокнами, отриманих за ХМА-технологією, в якості ущільнюваних елементів компресорів під час стендових і промислових випробувань.

Методи дослідження: термічна та енерго-мас-спектроскопія, X-променева та УФ-спектроскопія, термографія, електронна мікроскопія, рН-метрія, полярографія, потенціометрія, методи якісного аналізу, електрофізичні та механофізичні методи, рентгеноструктурний аналіз, трибометрія тощо, математичне та фізичне моделювання, математичне планування та дисперсійний, кореляційний та регресійний аналізи експерименту та пошуки оптимальних рішень, при цьому прийняття або відкидання нульових гіпотез проводили з рівнем значущості $\alpha=0,01$ та $\alpha=0,05$.

Наукова новизна отриманих результатів

1. Уперше створена технологія подвійного хімічного міднення високодисперсних, карбонізованих за ТТО $T_K=723-2073$ К, вуглецевих волокон, отриманих за ХМА-технологією, а саме за цинковою та модифікованою формальдегідною (мф) технологією, що дозволило майже повністю відновити Cu^0 у покритті $[Cu^0+Cu_2O]$, надаючи наночастинкам Cu^0 стабільних властивостей та зберігаючи їх нанорозміри, при цьому знайдено, що попереднє покриття (перший шар) поверхні хемо-механо-активованого карбонізованого вуглецевого волокна $[Ni^0+P]$ значно зміцнює зв'язок покриття $[Cu^0+Cu_2O]$ (другий шар) з металізованою поверхнею та забезпечує високий вміст Cu^0 у покритті $[Cu^0+Cu_2O]$, таку ж функцію виконує перший шар покриття $[Cu^0+Cu_2O]$, але з меншою ефективністю.

2. Показано, що нанесення на поверхню карбонізованих волокон, отриманих за ХМА-технологією, першого шару з Fe^0 , Au^0 , Ag^0 або Pb^0 забезпечує для другого шару $[Cu^0+Cu_2O]$, малу домішку Cu_2O , а під час нанесення першого шару високодисперсного кристалічного PbS такого ефекту не спостерігається.

3. За результатами термічного мас-спектрального аналізу вперше у науковий обіг введено означення термічного та узагальненого показників щільності металічного покриття на високодисперсному вуглецевому волокні як сума співвідношень логарифмів зменшення тиску в камері – аналізаторі мас-спектрометра внаслідок нанесення покриття на поверхню волокна за і-тої певної абсолютної температури до логарифму цієї температури.

4. Уперше у науковий обіг введено означення показників часового та навантажувального ефектів післядії, які дають кількісні оцінки впливу трибопроцесів та механізму тертя і зношування і-того етапу на j-тий етап за певних співвідношень питомих інтенсивностей об'ємного зношування та коефіцієнтів тертя, визначених у процесі експерименту для двох шляхів (часу) тертя або двох нормальних чи питомих навантажень відповідно.

5. Уперше детально досліджено явище удосконалення турбостратної структури вуглецевих волокон, підданих хемо-механо-активаційній технології обробки, під час термо-механічної дії.

6. Уперше вивчено явище вибіркового переносу міді під час динамічного контакту суміжної пари «полімерний композит (з мідненим карбонізованим волокном) – сталь», а за змінами автокореляційної та обопільнокореляційної функцій показано, що цей процес носить автоколивальний характер, при цьому виявлено, що надлишок міді у динамічному контакті (покритті та мастилі у вигляді комплексних сполук) негативно впливає на процес вибіркового переносу міді та ефект квазібеззносності.

7. За результатами дослідження в компресорах роботоздатності ущільнювальних елементів із полімерних композитів на основі карбонізованих вуглецевих волокон, покритих міддю, вперше показано досягнення ефекту квазібеззносності, коли інтенсивність зношування близька до нуля.

Практичне значення отриманих результатів

1. Модифікована відома формальдегідна та створені нові цинкова та нікелева технології покриття високодисперсних карбонізованих вуглецевих волокон, підданих хемо-механічної активації.

2. Розроблена та оптимізована технологія багат шарових однометалевих (одно- та двотехнологічних) і різнометалевих покриттів на поверхнях карбонізованих вуглецевих волокон, підданих хемо-механічній активації.

3. Введено показники щільності покриттів на високодисперсних карбонізованих вуглецевих волокнах, отриманих за хемо-механо-активаційною технологією, в діапазоні температур 293-1273 К.

4. Введено показники часового та навантажувального ефектів післядії, які дозволили надійно дати оцінки трибологічним властивостям карбонізованих волокон, введених у полімерну матрицю.

5. Створені полімерні композиційні матеріали на основі міднених високодисперсних карбонізованих вуглецевих волокон, отриманих за ХМА-технологією, які реалізують явище вибіркового переносу міді у динамічному контакті полімерних композитів з металевою поверхнею та забезпечують умови проявлення ефекту квазібеззносності цієї пари тертя.

Особистий внесок здобувача у дослідженнях та публікаціях із співавторами: дисертанту належить провідна роль у постановці завдань, плануванні та організації проведення досліджень, виготовлення зразків для досліджень, аналізу та інтерпретації отриманих експериментальних даних, побудові теоретичних моделей, проведенні розрахунків, підготовці наукових та технологічних результатів до публікацій, аналізі результатів лабораторних, стендових та промислових випробувань зразків виробів із розроблених матеріалів у компресорах без мащення високого тиску, зокрема:

1. Проведено огляд літературних джерел інформації, що описують технології хімічного мідніння та нікелювання поверхонь твердих тіл, металізацію графітованих поверхонь та графітованих волокон, явище вибіркового переносу міді в динамічному контакті поверхонь твердих тіл, а також усталена класифікація та проведений аналіз властивостей вуглецевих волокон.

2. Фізичними методами досліджено та узагальнені хімічні перетворення та взаємодія антипіренів на основі сполук Р і В та кисню з карбоном поверхні карбонізованих вуглецевих волокон на стадії хемо-термічної та хемо-механічної активації фрикційних випробувань.

3. Досліджено технології впливу на структуру поверхневих шарів при покритті карбонізованих волокон міддю, створено нові методи оміднення поверхонь вуглецевих волокон, узагальнена фізико-хімія металізації карбонізованих вуглецевих волокон, вивчено фазовий склад поверхневих шарів міді, отриманих за формальдегідною технологією, модифікованою формальдегідною та цинковою технологією, уперше створені високоефективні мастильні матеріали та присадки до олів на основі мідних комплексів моно-гліцидилових етерів оксидіарилметанів та поліетиленполіамінів, похідних бензену та гетероциклічних сполук.

4. Проведені дослідження антифрикційних випробувань полімерних композитів на основі політетрафторетилену та вуглецевих волокон з Ni^0-Cu^0 та Cu^0-Ni^0 покриттями, у науковий обіг введено означення показника ефекту післядії.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідалися та обговорювалися на конференціях: Звітна наукова конференція викладачів, докторантів, аспірантів Прикарпатського національного університету ім. В. Стефаника (Івано-Франківськ, 15-23 квітня 2004 р.); X, XI, XII Міжнародні конференції “Фізика і технологія тонких плівок та наносистем” (Івано-Франківськ, 2005, 2007, 2009); X Українська конференція з високомолекулярних сполук (Київ, 12-14 жовтня 2004 р.); Матеріали міжнародної науково-практичної конференції «Дні науки» (Дніпропетровськ, 15-27 квітня 2005 р.); III Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії «Інститут монокристалів» (Харків, 17-20 травня 2005 р.); II Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених, присвячена 75-річчю УДХТУ «Хімія і сучасні технології» (Дніпропетровськ, 26-28 квітня 2005 р.); V, X Всеукраїнські конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2006, 2009); V Міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізичної хімії» (Донецьк, 5-8 вересня 2011 р.); XIII International Conference “Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems” (Ivano-Frankivsk, 16-21 May, 2011); X Міжнародна науково-практична конференція «Розвиток наукових досліджень 2014»

(Полтава, 24-26 листопада 2014 р.); Двадцять шоста наукова сесія наукового товариства ім. Шевченка (Івано-Франківськ, 3-24 березня 2015 р.).

Публікації. Результати дисертації висвітлені у 25 публікаціях, у тому числі 13 статей у фахових наукових виданнях, з яких 1 опублікована у фаховому журналі, що внесений до реєстру міжнародних наукометричних баз даних та 12 тез доповідей на міжнародних та всеукраїнських конференціях

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, 6 розділів, висновків до розділів, загальних основних результатів та висновків, списку використаних літературних джерел інформації з 311 назв та додатків. Основний текст дисертації викладено на 156 сторінках, який ілюстрований 38 рисунками і 25 таблицями.

Висловлюю щире пошанування та гратуюлю подяку: професорові, доктору технічних наук, науковому керівникові дисертаційної роботи **Сіренкові Г.О.** (м. Івано-Франківськ); доцентам, кандидатам наук **Свідерському В.П.** (м. Хмельницький) та **Северіну В.М.** (м. Суми), асистенту **Рачинському В.М.** (м. Хмельницький) за допомогу у проведенні фізичного та трибологічного експериментів; доценту, кандидату технічних наук **Свідерському В.П.**, професору, доктору педагогічних наук, кандидату хімічних наук **Кириченкові В.І.** та старшому науковому співробітнику **Кириченко Л.М.** (м. Хмельницький) за допомогу у проведенні технологічних робіт; докторам технічних наук, старшим науковим співробітникам **Новікову І.І.** та **Захаренкові В.П.** (м. Санкт-Петербург), доценту, кандидату технічних наук **Свідерському В.П.**, старшим науковим співробітникам **Кириченко Л.М.** та **Таланкіну Б.О.** (м. Хмельницький) за проведення стендових та промислових випробувань розроблених антифрикційних матеріалів та матеріалів порівняння в якості елементів ущільнень компресорів 2РК-1,5/220БС та 2ГМ4-1,3/12-250; кандидату хімічних наук **Солтис Л.М.** (м. Івано-Франківськ) за допомогу в оформленні статей та обговоренні результатів експериментів.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

Вуглецеві волокна у науковій літературі часто називають «графітовими», «карбоновими», «вугільними», «вуглецевими». Терміни «вуглецеві волокна» (ВВ) і «вуглецевий волкнистий матеріал» (ВВМ) є науково і технічно коректними і надалі будуть використовуватися у дисертації.

Відносно композиційних матеріалів на основі вуглецевих волокон і ВВМ будемо дотримуватися загальноновизнаного узагальненого терміна «карбопластик». Цим же терміном позначимо матеріали з хаотичним розміщенням коротких волокон у шарі і в просторі та у вуглецевому папері. Терміном «карбоволкнит» позначимо матеріали з односпрямованими волокнами, які одержані пресуванням або методом навивки. Терміном «карботекстоліт» позначимо матеріали на основі вуглецевої тканини та вуглецевих лент, бинт і стрічок.

1.1. Класифікація та властивості вуглецевих волкнистих матеріалів і вуглецевих волокон

1.1.1. Класифікація вуглецевих волкнистих матеріалів і вуглецевих волокон. До цього часу класифікація ВВМ не розроблена. На підставі літературних даних [4-6, 16, 19, 21, 23-33, 32-34, 37, 47, 71-75, 78-79] будемо розрізняти ВВМ та ВВ за такими ознаками: вихідною органічною відповідних волокон речовиною, текстильною формою, призначенням, формою поперечного перерізу, вмістом карбону, кінцевою температурою термообробки T_k (ТТО), фізико-механічними властивостями.

1. За вихідною органічною речовиною. ВВМ виготовляють піролітичним перетворенням хімічних і природних волокон та волокон, які отримані з лігніну, кам'яновугільної смоли, нафтового пеку, фенольної смоли, циклізованих полібутадієнів та інших речовин [32-34]. Частіше використовують ВВ та ВВМ, які виготовлені на основі волокон із гідратцелюлози (ГЦ), поліакріонітрилу (ПАН), кополімерів поліакрілонітрилу і гідратцелюлози (КПАН) та нафтового пеку (НП).

2. За текстильною формою. ВВМ виготовляють різної текстильної фор-

ми: волокна, трикотаж, лента, бинта, стрічка, шнури, тасьма, фетр, папір, пряжа, повсть, тканина, рівниця, сітка, картон, мата тощо [16, 37, 74].

3. За призначенням. Виходячи з механічних і спеціальних властивостей, ВМ класифікують за призначенням на: конструкційні (загального призначення і для армування пластмас), теплозахисні, електрофізичні, сорбційноактивні, текстильні тощо [79]. Для антифрикційних цілей ВВМ спеціально не виготовляються.

4. За формою поперечного перерізу. Кругла і бобовидна форми поперечного перерізу характерні для ВВ на основі ПАН та КПАН, а покряйна форма – на основі ГЦ [6, 23, 47]. Особливим видом ВВ є шарувата неоднорідна за перерізом форма. Гомогенна шаруватість ВВ утворюється внаслідок перетворень у структурі вихідних волокон під час термо-технологічного процесу. Такі ВВ мають більш-менш густий та орієнтований поверхневий шар і відносно пухкий і неорієнтований стрижень. До гетерогенних шаруватих ВВ відносять волокна, на поверхню яких нанесено шари з матеріалів, що за хімічним складом та властивостями відрізняються від матеріалу основи, наприклад піровуглецем, пірографіт, карбіди Zr, W, Si, сульфіді, селеніди, телуриди Mo, W, Pb або метали Cu, Ni, Fe, Pb, Au, Ag тощо.

5. За вмістом карбону. За вмістом карбону ВВМ розділяють на матеріали типу 1, які містять 54-90 % карбону, типу 2 – 90-98 %, типу 3 – більш, як 98 % [79]. Вуглецеві тканини з низькомодульними ВВ містять 54-99,9% карбону, 0,1-28 % золи (залишки неорганічних сполук), 0-4,5 % гідрогену, 0-35 % кисню, 0-3,1 % нітрогену, 0,05-12 % вологи [5, 16, 19, 74].

6. За температурою кінцевої термообробки (T_k) вуглецеві волокнисті матеріали класифікують таким чином: частинно карбонізовані (ЧКВ) ($T_k=473-873$ K), які містять до 65 % карбону; карбонізовані (КВ) ($T_k=1023-1973$ K), які містять до 98% карбону; квазіграфітовані (КГВ) ($T_k=2073-2173$ K), які містять до 98,5% карбону; графітовані (ГВ) ($T_k=2173-3473$ K), які містять до 99,9 % карбону [6, 19, 32, 78]. Час проведення карбонізації, квазіграфітації та графітації коливається від декількох секунд до 2,5 год. [4, 6]. Температура кінцевої термообробки впливає на утворення структури вуглецевого волокна. Температурною

межею карбонізованих і графітованих матеріалів прийнято вважати 2073-2173 К, виходячи з того, що за цих температур спостерігаються перші ознаки квазіграфітації: структура вуглецевого волокна наближається до тривимірного упорядкування – турбостратної (двовимірної) структури високого ступеня упорядкування та мікрофібрилярності, порівняно з карбонізованими волокнами з турбостратною структурою відносно низького ступеня упорядкування. Відповідно T_k впливає на утворення оксигенвмісних та інших комплексів сполук як на поверхні, так і у міжшарових структурах.

7. За механічними властивостями ВВ будемо класифікувати таким чином: **1) за показником міцності ВВ** підрозділяються на *низькоміцні* (ЛТ) (міцність волокна під час розтягування $\sigma_B < 0,6$ ГПа; модуль пружності волокна $E_B = 4-60$ ГПа); *середньої міцності* (МТ) ($\sigma_B = 0,6-1,5$ ГПа; $E_B = 30-240$ ГПа); *високоміцні* (НТ) ($\sigma_B > 2,35$ ГПа; $E_B = 190-280$ ГПа); **2) за показником пружності ВВ** підрозділяються на *низькопружні* (ЛМ) ($\sigma_B = 0,2-1,2$ ГПа; $E_B = 20-140$ ГПа) та особливо *міцні* високопружні (НТ-НМ), які у свою чергу підрозділяються на *високомодульні* (НМ) – типу I ($\sigma_B = 1,2-2,5$ ГПа; $E_B = 300-850$ ГПа); *помірно пружні* (НМ) типу А ($\sigma_B = 2-3,5$ ГПа; $E_B = 200-300$ ГПа); *високоміцні* (НТ) типу II ($\sigma_B = 2,35-6,95$ ГПа; $E_B = 190-280$ ГПа); *високопружні, високоміцні* (НМНТ) – типу III ($\sigma_B \geq 2,35$ ГПа; $E_B \geq 300$ ГПа).

1.1.2. Властивості вуглецевих волокнистих матеріалів. Сучасні уявлення про структуру і властивості ВВМ і ВВ узагальнені у роботах М.Т. Азарової, Л. Браутмана, В.Я. Варшавського, Й. Ватанабе, Г.М. Гуняєва, Т. Ісікави, Л.І. Кальніна, Г.С. Каца, Е.Г. Кендала, Л.П. Кобца, А.А. Конкіна, Б.І. Молчанова, А. Нісімури, К.Е. Перепьолкіна, І. Розельмана, Н. Сібати, С. Сінамури, Г.О. Сіренка, Ю.М. Тарнапольського, Д. Тейбора, Е. Тіканісі, Х. Тіранісі, Д.Л. Шмідта, С.В. Шулепова та ін. [4-6, 16, 19, 21-30, 33, 34, 37, 47, 71-79]. Перевага фізико-механічних, теплофізичних, хімічних, електрофізичних та інших властивостей ВВ над скляними, арамідними, оксалоновими, аримідними, металевими, борними та іншими волокнами показана в роботах [4-5, 6, 16, 19, 21, 25-30, 32, 34, 37, 47, 71-75, 78-79].

1. Механічні властивості. Міцність ВВ типу НТ і НМ у 200-250 разів, а

модуль пружності у 20-100 разів перевищує відповідні показники блокового графіту. Серед жаростійких волокон ВВ мають найнижчу густину. Густина вуглецевих тканин коливається від 1400 до 1850 кг/м³, розривне навантаження – від 10 до 700 Н/см (по основі) і від 5 до 600 Н/см (по підтканню) [4, 5, 16, 33, 74]. Густина ВВ коливається від 1250 до 2200 кг/м³ [4, 5, 37, 47, 73, 81]. Серед різних волокон ВВ мають найвижчу питому міцність (125-350 км), яку можна порівняти хіба що з питомою міцністю борних і скляних волокон, і максимальний питомий модуль пружності (150-450 км).

Гранична міцність скляних волокон досягається за 5 %-вої деформації, у той же час для ВВ ця властивість реалізується за 0,3-1,5 %-вої деформації [16]. Крім того, більшість високоміцних і високомодульних неуглецевих волокон не мають антифрикційних властивостей і чутливі до тертя та зношування.

Незважаючи на високу міцність під час розтягування, ВВ мають низьку міцність під час стиску [26]. У високомодульних вуглецевих волокнах під час стиску спостерігається розтріскування вздовж волокон, але це явище відсутнє у середньо- і низькомодульних ВВ [5]. Єдиним шляхом підвищення міцності під час стиску ВВ є збільшення діаметру волокон від 4-12 мкм до 15-25 мкм, але при діаметрі, більшому за 10-15 мкм, міцність під час розтягування різко знижується.

Відносна подовженість ВВ під час розтягування знаходиться в межах 0,3-8 % (меншим температурам кінцевої термообробки відповідає більша подовженість). ВВ мають велику радіальну і осьову гетерогенність і дуже чутливі до різного роду поверхневих і об'ємних дефектів, що відбивається на високих значеннях коефіцієнтів варіації механічних показників у жмуті, площі поперечного перерізу та довжині волокон. Ця гетерогенність пов'язана з неоднорідністю вихідних органічних волокон і додатково збільшується під час їх термообробки [28]. Властивості ВВ багато в чому залежать від коливання параметрів технологічного процесу і відрізняються для різних партій однієї марки як за середнім показником, так і за дисперсією [6, 33]. Розподіл міцності ВВ підпорядковується ймовірним законам Вейбулла і Гавса. Розподіл модуля пружності ВВ підпорядковується нормальному закону [5].

Міцність ВВ типу НМ і НТ різних марок коливається в межах від $2,25 \pm 0,12$ до $3,05 \pm 0,35$ ГПа, а модуль пружності – від 210 ± 15 до 415 ± 35 ГПа [7, 33]. Коливання механічних властивостей різних марок ВВ, які визначаються за однією методикою, знаходяться в межах від $1,56 \pm 0,64$ до $3,24 \pm 0,94$ ГПа (для міцності); від 204 ± 53 до 585 ± 140 ГПа (для модуля пружності); від $0,36 \pm 0,12$ до $1,4 \pm 0,2$ % (для відносного подовження під час розриву); від $21,9 \pm 4,19$ до $62,1 \pm 23,9$ мкм² (для площі поперечного перерізу) [81]. Коефіцієнти варіації міцності однієї партії ВВ знаходяться в межах 12-53 %, модуля пружності – 8-30 %, відносного подовження під час розриву – 14-39 %, площі поперечного перерізу – 9-40 % [6, 16, 23-27, 47].

Міцність і модуль пружності ВВ залежить від довжини і площі поперечного перерізу [23, 25]. При збільшенні довжини ВВ від 5 до 50 мкм міцність зменшується на 33 %, від 5 до 100 мкм – на 50 % [28]. При зміні площі поперечного перерізу ВВ від 15-20 до 150-200 мкм² міцність зменшується від 4,5-4,9 до 0,6 ГПа, а модуль пружності – від 480 до 100 ГПа.

Методи механічних випробувань ВВ ще не відпрацьовані достатньою мірою і тому властивості тонких і крихких матеріалів, якими є ВВ, залежать від способу отримання зразків. Як правило, дослідження міцності ВВ проводять на базі 10 мм, але при зміні довжини ВВ від 1 до 70 мм міцність зменшується від $3,89 \pm 1,2$ до $1,86 \pm 0,69$ ГПа за коефіцієнтами варіацій від 26,3 до 39,1 % [47]. Враховуючи, що при ковзанні полімерних матеріалів деформується і зношується шар менший 100-200 мкм, то необхідно знати величини міцності і модуля пружності ВВ для бази, яка в першому наближенні дорівнює ефективній довжині волокна (10-20 величини середнього діаметру волокна, який дорівнює 4-12,5 мкм, тобто ефективна довжина волокна дорівнює 40-250 мкм). Екстраполяцією кривою:

$$\sigma_B = \exp[\psi(l)], \quad (1.1)$$

до $l \rightarrow 0$ знайдено, що міцність ВВ дорівнює 7 ГПа [28]. У лабораторних умовах отримані ВВ із середньою міцністю 6,9 ГПа [7, 33], а при легуванні 0,2-0,3 % бором отримали ВВ з середнім 900 ГПа і максимальним модулем пружності

1070 ГПа [4].

Теоретичне значення міцності гексагональної ґратки графіту дорівнює 120-135 ГПа, а модуля пружності – 943-1020 ГПа [37]. Гранично досяжна міцність такої шаруватої структури дорівнює 99-115 ГПа [37]. За даними [28], гранично досяжна міцність ВВ дорівнює $22,47 \pm 1,47$ ГПа. Для монокристалів графіту отримані значення міцності 20-24,5 ГПа і модуля пружності 570-1000 ГПа [6, 37, 47].

Таким чином, якщо для ВВ практично досягнуто теоретичне значення модуля пружності, то значення міцності досягнуто тільки на 30 % для гранично досяжної та 6-16 % для теоретичних величин. У той же час для волокон іншої природи ці показники вже досягли теоретичного значення.

В односпрямованих карбопластиках більшою мірою реалізуються міцнісні (95 %) і пружні (92 %) властивості ВВ типу НТ, ніж типу НМ (40-70 % міцнісних і 94 % пружних властивостей) [16]. У [47] показано, що між міцностями (на базі 10 мм) ВВ і односпрямованим карбопластиком з цим же волокном, а також між відповідними коефіцієнтами варіації міцностей кореляційний зв'язок слабкий [45]. Міцність композиту визначається квантилем розподілу міцності волокон, екстрапольованого на неефективну довжину [47]. Коефіцієнт Пуассона для ВВ дорівнює 0,25 [6, 33].

Пошук кореляційних зв'язків механічних властивостей композиту і армуючих вуглецевих волокон привело до таких висновків:

1. Спостерігається лінійна залежність міцності і пружних властивостей однонаправлених карбоволокнитів на основі епоксидного полімеру від властивостей армуючих вуглецевих волокон (табл. 1.1): а) із збільшенням міцності (σ_b) і модуля пружності (E_b) вуглецевих волокон збільшуються міцності під час розтягування ($\sigma_{рк}$), стиску ($\sigma_{ск}$), згину ($\sigma_{зк}$) і міжшарового зсуву (τ_k) та модулі пружності під час розтягування ($E_{рк}$), стиску ($E_{ск}$) і згину ($E_{зк}$) композиту; б) із збільшенням модуля пружності ВВ (E_b) зменшується міцність під час міжшарового зсуву композиту (τ_k), що пов'язано з поверхневими властивостями ВВ і їх адгезією до епоксидної полімерної матриці; в) між пружними властивостями ВВ і композиту існує більш тісний лінійний зв'язок, ніж між міцнісними властивостями (табл. 1.1).

Залежність міцності і пружних властивостей однонаправлених карбоволокнитів на основі епоксидного полімеру від властивостей армуючих вуглецевих волокон

Зв'язок	Коефіцієнт кореляції $r_{1,2}$			Рівняння зв'язку
	розрахунковий	критичний	ступінь лінійності	
$\sigma_{рк} \sim \sigma_{в}$	0,809	0,277	2,92	$\sigma_{рк} = -0,497 + 0,754\sigma_{в}$
$E_{рк} \sim E_{в}$	0,958	0,273	3,51	$E_{рк} = 12,99 + 0,481E_{в}$
$\sigma_{ск} \sim \sigma_{в}$	0,668	0,356	1,88	$\sigma_{ск} = 0,025 + 0,273\sigma_{в}$
$E_{ск} \sim E_{в}$	0,923	0,393	2,35	$E_{ск} = 10,17 + 0,487E_{в}$
$\sigma_{зк} \sim \sigma_{в}$	0,811	0,277	2,93	$\sigma_{зк} = -0,147 + 0,55\sigma_{в}$
$E_{зк} \sim E_{в}$	0,832	0,256	3,25	$E_{зк} = 33,581 + 0,381E_{в}$
$\tau_{к} \sim \sigma_{в}$	0,440	0,252	1,75	$\tau_{к} = 4,56 + 22,76\sigma_{в}$
$\tau_{к} \sim E_{в}$	-0,366	0,277	1,32	$\tau_{к} = 79,88 - 0,078E_{в}$

2. Як правило, висока міцність і модуль пружності ВВ у композиті на основі ПТФЕ не реалізується. Для ПТФЕ-карбоволокнитів не знайдено надійного лінійного кореляційного зв'язку між фізико-механічними властивостями вуглецевих волокон і композитів (рис. 1.1а). Але, разом з тим, можна зауважити, що із збільшенням модуля пружності ВВ, які термооброблені за $T_{к} = 1123-2773$ К і мають міцність під час розтягування $\sigma_{в} = 1,2-2,9$ ГПа та модуль пружності під час розтягування $E_{в} = 185-385$ ГПа, модуль пружності під час згину композитів на їх основі знижується.

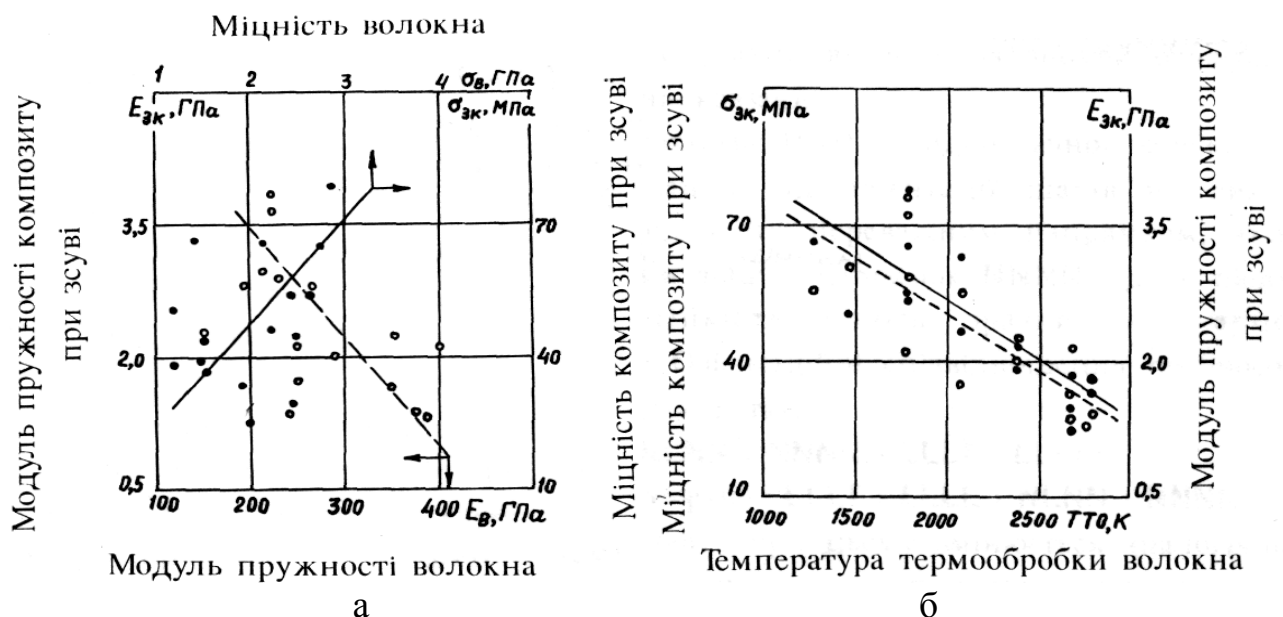


Рис. 1.1. Узагальнена залежність міцності (темні точки; суцільна лінія) і модуля пружності (порожні точки; рискована лінія) під час згину композиту на основі ПТФЕ від міцності і модуля пружності (а) і температури термообробки (б) вуглецевих волокон.

3. А із збільшенням міцності ВВ, які термооброблені за $T_K=1773-2273$ К, міцність під час згину ПТФЕ - композитів зростає.

4. Більш тісний зв'язок існує між кінцевою температурою термообробки вуглецевих волокон і фізико-механічними властивостями композиту: модуль і міцність ПТФЕ-карбопластика під час згину знижується із збільшенням T_K волокна (рис. 1.1б). Це пояснюється тим, що для вуглецевих волокон типу НТ реалізується більш сильний адгезійний зв'язок між поверхнею волокна і матрицею, ніж для графітованих волокон типу НМ. Тому, перші композити виявляють більш високі значення відносного подовження під час розриву, але для двох типів волокон цей показник нижчий, ніж для ненаповненого ПТФЕ.

2. Теплофізичні властивості. З підвищенням T_K (ТТО) модуль пружності лінійно зростає, зазнаючи лінійний злам за $T_K=2073$ К [6, 28]. Це явище пояснюється тим, що з підвищенням T_K (ТТО) збільшуються розміри кристалітів турбо-стратної структури і їх орієнтація вздовж основної вісі волокна [30].

З підвищенням T_K (ТТО) міцність вихідних волокон зменшується в 1,5-3 рази до температур 573-703 К, а потім зростає, досягаючи максимуму за 1473-1773 К [28, 31] або за 2073-2473 К [6], і далі: або лишається сталою, або знижується.

За теплостійкістю ВВ близькі до жаростійких блокових вуглецевих матеріалів (графіту, пірографіту, скловуглецю): в діапазоні температур 293-2273 К в інертній атмосфері міцність і модуль пружності ВВ залишаються високими [28].

Міцність вуглецевих волокон зростає з підвищенням температури випробувань до 773-1973 К, а потім різко знижується, але за 2273-2573 К величина міцності ВВ близька до міцності за 303-1073 К [19]. Відхилення від лінійної залежності $\sigma_B=f(E_B)$ спостерігаються вже за 2073 К, тобто за температури початку квазіграфітації. Модуль пружності зменшується з підвищенням температури випробувань до 1473-1773 К і при подальшому підвищенні температури випробувань спостерігається різке його зниження [16].

Необоротне зміцнення ВВ з підвищенням температури (при практично незмінному модулі пружності), (для блокового графіту це явище оборотне) поя-

снюється зняттям внутрішніх напруг, які виникають під час термообробки вихідних органічних волокон [12]. Природа газового середовища мало впливає на характер деформування ВВ. До температури випробувань 1773-2073 К ВВ деформуються пружно і мають крихкий характер руйнування, а за 2073-2273 К і вище виявляється пластичність ВВ, змінюються поверхневі шари і механічні властивості стають залежними від газового середовища [12, 25].

Коефіцієнт лінійного термічного розширення (КЛТР) в інтервалі температур 200-400 К для квазіграфітованих за 2773 К волокон дорівнює від'ємній величині КЛТР ($\alpha = -1,1 \dots -0,6$) $\cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, що дуже близько до цього ж показника для блокового графіту, для графітованих за 2073-2173 К волокон ($\alpha = -0,6 \dots -0,5$) $\cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, для карбонізованих волокон ($\alpha = -0,3 \dots -0,2$) $\cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ [37, 41]. Аморфний вуглець має у цьому інтервалі температур позитивний КЛТР, який дорівнює $20 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, а борні, скляні, кремнеземні і карбідокремнієві волокна мають КЛТР близький до величини ($\alpha = 0,55 \dots 4,8$) 10^{-6}K^{-1} [17, 43, 55, 66].

Середнє значення КЛТР вуглецевих волокон у широкому інтервалі температур має позитивне значення: для частинно-карбонізованих ($5,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$), карбонізованих ($3-13,5$) $\cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, графітованих $3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ [55, 66]. ВВ із різних вихідних органічних волокон також мають різні КЛТР: із ГЦ $\alpha = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$; із нафтового пеку $\alpha = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$; із ПАН $\alpha = 3,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ [55, 56]. Металізацією вуглецевих волокон можна зменшити від'ємний КЛТР [22, 38].

Питома теплоємність ВВ, вуглецевої тканини і вуглецевої повсті дорівнює $C = 0,71-0,74; 0,84-1,22$ і $0,67$ кДж/(кг·К) відповідно [9, 17, 47]. Теплопровідність ВВМ знаходиться в межах $\lambda = 0,84-83,5$ Вт/(м·К). Графітовані волокна типу НМ за теплопровідністю близькі до металевих і борних волокон [17, 43, 51]. Для карбонізованих ВВ типу ЛМ теплопровідність дорівнює $\lambda = 5,8-42$ Вт/(м·К), для графітованих ВВ типу ЛМ $\lambda = 38-70$ Вт/(м·К) [55]. Теплопровідність вуглецевих тканин низька: карбонізованих – $\lambda = 0,08-0,16$ Вт/(м·К), графітованих – $\lambda = 0,23-0,8$ Вт/(м·К) [55, 66].

3. Поверхневі властивості. Вуглецеві волокна з однаковими механічними

властивостями можуть бути різними за поверхневими та антифрикційними властивостями. Опис поверхневих властивостей утруднений навіть для однієї марки ВВ. ВВ гідрофобні, мають розвинуту мікропористу структуру [1]: великі пори мають розмір 2-4 нм, а ультрапори, які з'єднують великі, – не більше 0,4 нм [11]. Наявність на поверхні ВВ функціональних груп приводить до хемосорбції в ділянці малого тиску і ускладнює адсорбцію капілярною конденсацією в ділянці високого тиску. Підвищення T_K (ТТО), покриття ВВ піровуглецем знижує адсорбційну ємність і змочуваність вуглецевих волокон [1, 11]. Гігроскопічність ВВМ змінюється в межах 0,1-12 %. Вода, азот, метанол у 200-300 разів сильніше сорбуються вуглецевими волокнами, ніж бензен і криптон [11].

Питома поверхня вуглецевих тканин змінюється в межах 1-700 м²/г: для частинно-карбонізованих волокон цей показник дорівнює 1-50 м²/г, карбонізованих волокон – 20-700 м²/г, графітованих волокон – 1-5 м²/г [55, 66]. Питома поверхня ВВМ під час термоокиснення на повітрі збільшується від 0,4 до 69 м²/г при втраті маси до 8 %, при цьому граничний кут змочування знижується від 72 до 22...⁰ [5]. Після фторування ВВ, питома поверхня збільшується від 1,1 до 58 м²/г [13], а після активації ВВ водяною парою, вона збільшується до 100 м²/г [30].

4. Електрофізичні властивості. Варіювання параметрів процесу термообробки дає можливість отримати ВВ з питомим електроопором від 10⁴ до 10¹⁶ Ом·см, тобто від матеріалів з майже металевою електропровідністю до напівпровідників та діелектриків [2, 9, 30, 31]. Питомий електричний опір вуглецевих тканин коливається від 0,3 до 10¹² Ом·см. Графітовані ВВМ мають низьку перенапругу виділення водню, яка близька за величиною до перенапруги графіту і порівнювана з перенапругою заліза, нікелю і кобальту [5, 7, 9, 14, 27, 33].

5. Втомні властивості. Наявність у ВВ шарової упаковки атомів карбону та малої еластичності волокон обумовлюють низьку стійкість ВВМ до повторно-змінних навантажень порівняно з арамідними і оксалоновими волокнами [8, 15, 34, 47, 51]. Разом з тим приводяться дані [2], що під час циклічних наван-

тажень ВВ зміцнюються. Цей ефект пояснюється процесом локальної пластичної деформації і релаксації внутрішніх напружень. Нанесення на ВВМ покриття з ПТФЕ приводить до підвищення міцності під час втомлення у десятки тисяч разів [3, 8].

6. Термостійкість і хемостійкість. Як і всі вуглецеві матеріали, ВВМ за підвищених температур схильні до окиснення киснем повітря та іншими газовими оксидантами або деструкції в інертному середовищі. Згідно [17], температури початку окиснення ВВ дорівнюють ~ 675 К на повітрі, ~ 973 К у водяній парі, ~ 1173 К в атмосфері CO_2 . Максимальна температура експлуатації ВВМ в атмосфері вологого повітря частинно-карбонізованих ВВ дорівнює 473-523 К, карбонізованих – 573-623 К, графітованих – 673-933 К [2, 28]. Стійкість до окиснення під час тривкої експлуатації значно підвищується під час нанесення на ВВМ покриття з ПТФЕ [8]. Фторування ВВ знижує температуру початку окиснення у вологому повітрі та деструкцію в азоті на 150-200 К [13].

За хемостійкістю ВВМ відносяться до найбільш інертних матеріалів: довготривала дія світла, води, 5-30 %-вих розчинів HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , KOH , H_3PO_4 за температури 295 К зменшує міцність ВВ не більше, як на 40% [8, 28]. Найбільший вплив на міцність ВВ спостерігається від дії 15-30 %-вих концентрацій H_3PO_4 . З підвищенням температури чутливість ВВ до сильних окисників зростає.

Термостійкість і хемостійкість ВВМ залежать від T_K (ТТО), структури, стану поверхні, попередньої обробки та інших чинників. Найбільшу стійкість мають ВВ з більш досконалою структурою. ВВ, які отримані з ГЦ, більш стійкі і розкладаються під час термоокиснення з меншою швидкістю, ніж на основі ПАН [2].

7. Радіаційна стійкість. ВВМ стійкі до випромінювання високих енергій і радіовипромінювання: після обробки γ -випромінюванням дозою 500 Мрад за 293-473 К на повітрі ВВ зберігають 76-88 % початкової міцності і модуля пружності [29, 31].

8. Трибологічні властивості вуглецевих волокон досліджені у роботі [293]. При малих навантаженнях за схемою «перехрещених циліндрів» (ВВ-ВВ)

[293] спостерігається стрибок тертя ВВ, при цьому сила статичного тертя ВВ непропорційно збільшується з підвищенням нормального навантаження від $5 \cdot 10^{-8}$ до $5 \cdot 10^{-5}$ Н (рис. 1.2), при цьому коефіцієнт тертя дуже швидко зменшується від 7,0 до 0,8.

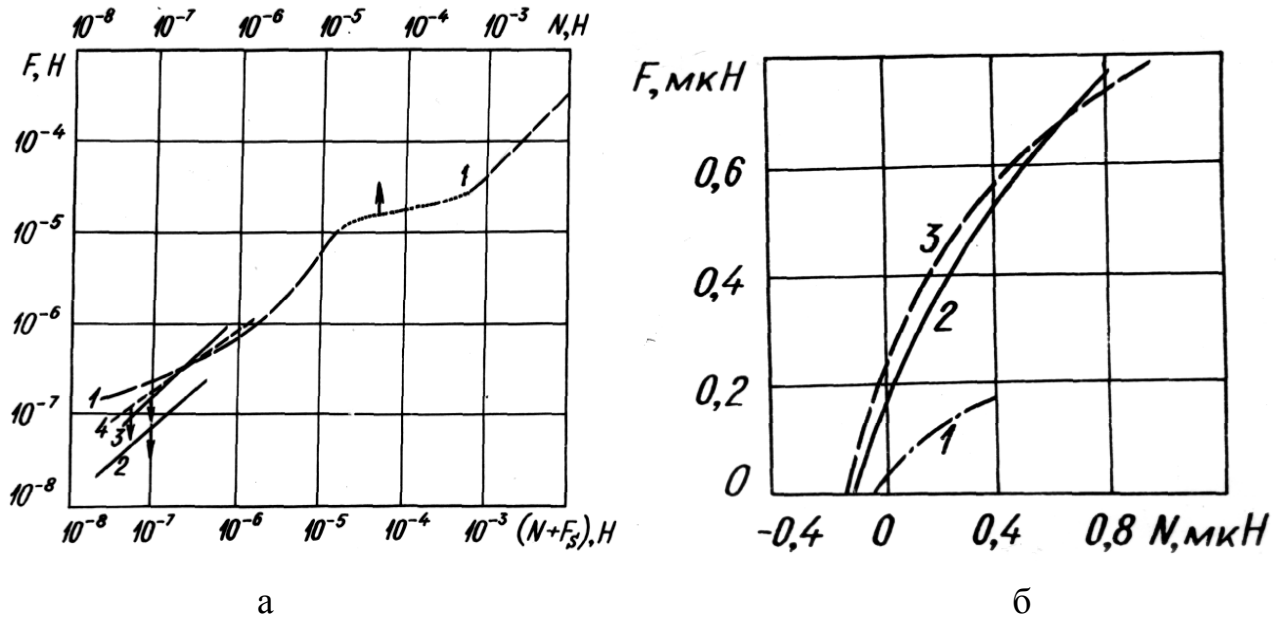


Рис. 1.2. Залежність сили статичного тертя (F) ВВ-ВВ від нормального навантаження (N) (1) та від суми нормального навантаження (N) та сили адгезії (F_s) (2-4): 1,3– графітоване за 2773 К ВВ (НМ), яке піддане окисації в атмосфері вологого повітря за 773 К; 2 – теж саме (необроблене) вихідне ВВ; 4 – вихідне (необроблене) карбонізоване за 1773К ВВ (НТ): а – $N=5 \cdot 10^{-8}-1 \cdot 10^{-2}$ Н; б – $0-1 \cdot 10^{-6}$ Н [293].

Стрибок тертя ВВ авторами [79] пояснюється не нано- та мікрошорсткістю поверхні ВВ, а взаємодією локальних ділянок поверхонь волокна з високою поверхневою енергією. Доказом цього висновку є такі явища, як безперервне збільшення сили статичного тертя із збільшенням нормального навантаження, стрибок тертя кварцевих, скляних, сталевих та із аліфатичного поліаміду волокон по ВВ; значне збільшення контактного електричного опору на початку ковзання; збільшення коефіцієнта тертя у ~ 2 рази після окиснення ВВ, що пов'язано з оголюванням країв кристалів з високою поверхневою енергією; збільшення коефіцієнта тертя у ~ 2 рази при переході від графітованих до карбонізованих волокон; збільшення нормального тяжіння волокон і сили тертя під час проходження електричного струму (оскільки через високий електричний контактний опір у зоні контакту виникають високі температури, які підсилюють зв'язки площин кристалітів ВВ).

Ймовірно, що при малих навантаженнях поверхневі шари легко пристосовуються до контакту. Це не впливає на зміну адгезійної міцності, але дуже впливає на площу контакту, яка при $N = 10^{-6}$ Н у 10 разів більша, ніж розрахункова. Під час пошуку узагальненого зв'язку питомої об'ємної інтенсивності зношування з механічними властивостями ВВ односпрямованих карбоволокнитів на основі ПТФЕ, епоксидної та епоксифенольної матриць, які містять ВВ, СВ, волокна з нержавіючої сталі та ароматичного поліаміду знайдено (рис.1.3), що тільки між логарифмом інтенсивності зношування lgI (мм³/Н·м) і логарифмом модуля пружності композиту lgE_k (ГПа) існує лінійний зв'язок [коефіцієнт кореляції $r_{1,2} = -0,781$ при критичному значенні $r_{кр} = 0,303$ (число ступенів свободи $f = 42$ і рівень значущості = 0,05)]:

$$lgI = 0,404 - 2,996 lgE_k, \quad (1.2)$$

де I у мм³/(Н·м); E_k в ГПа.

Аналогічно за результатами [239] такий зв'язок знайдено для композиту з вуглецевими волокнами і орієнтацією волокон $0-90^0$ у площині LOT. Менш міцний лінійний зв'язок $r_{1,2} = -0,65$; $r_{кр} = 0,345$ ($\alpha = 0,05$; $f = 31$) існує між логарифмом інтенсивності зношування і міцністю під час міжшарового зсуву τ_k односпрямованих карбоволонитів армованих ВВ:

$$lgI = -5,779 - 6,49 \cdot 10^{-3} \tau_k, \quad (1.3)$$

де τ_k у МПа.

Із збільшенням модуля пружності і міцності при міжшаровому зсуві зносостійкість зростає. Для термостійких полімерних матриць з будь-яким типом ВВ або низькомодульних волокон низької або середньої міцності і будь-якої полімерної матриці ці закономірності можуть бути іншими. Так, логарифм інтенсивності зношування композиту на основі ароматичного поліаміду і ВВ (з довжинами за законом Вейбулла $n_b = 25-250$ мкм) лінійно зменшується із збільшенням логарифму модуля пружності вуглецевих волокон (рис.1.4), при цьому коефіцієнт кореляції між lgI і lgE_b дорівнює $r_{1,2} = 0,962$ [$r_{кр} = 0,514$ ($\alpha = 0,05$; $f = 31$)], а рівняння зв'язку має вигляд:

$$lgI = -4,645 - 0,614 lgE_b, \quad (1.4)$$

де i в мм³/(Н·м); E_b в ГПа. Таким чином визначальними у трибологічних властивостях композиту є властивості вуглецевих волокон.

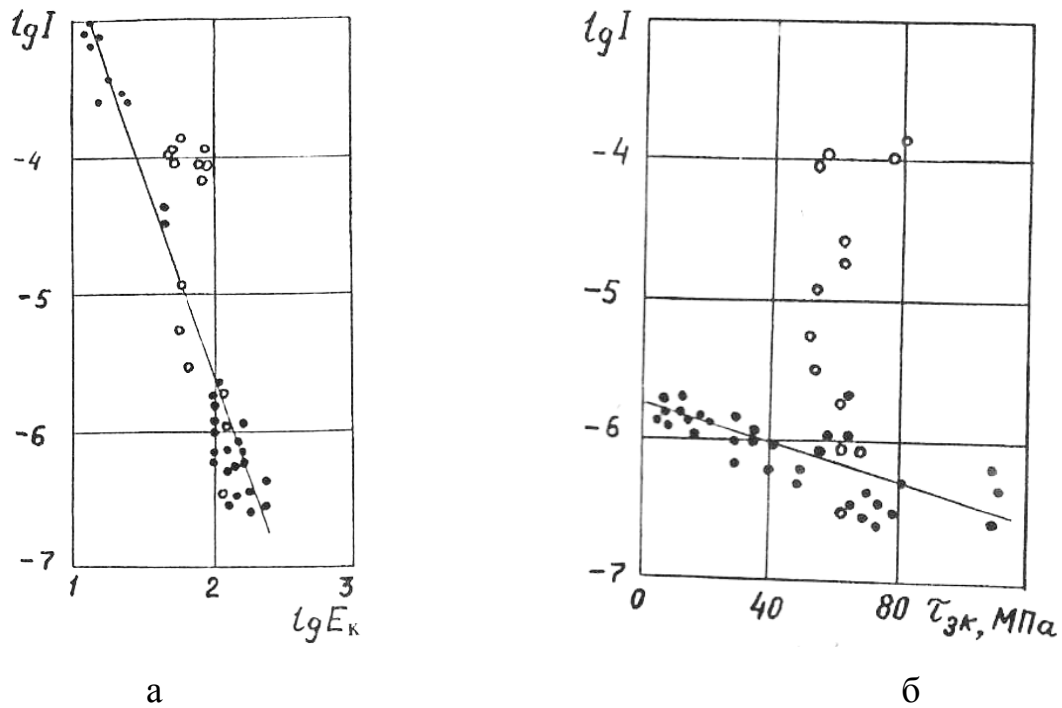


Рис.1.3. Узагальнена залежність інтенсивності зношування односпрямованих (LL, LN, NN – орієнтація відносно поверхні тертя F (перша буква) та вектору швидкості \vec{V} (друга буква)) карбовокниту на основі ПТФЕ, епоксидної і епоксифенольної матриць +40-76 об.% вуглецевих волокон типу НМНТ (темні точки) і СВ, волокон з нержавіючої сталі і ароматичного поліаміду (порожні точки) від модуля пружності (а) і міжшарового зсуву (б) композиту (L-паралельне та N-перпендикулярне спрямування ВВ щодо F і \vec{V}).

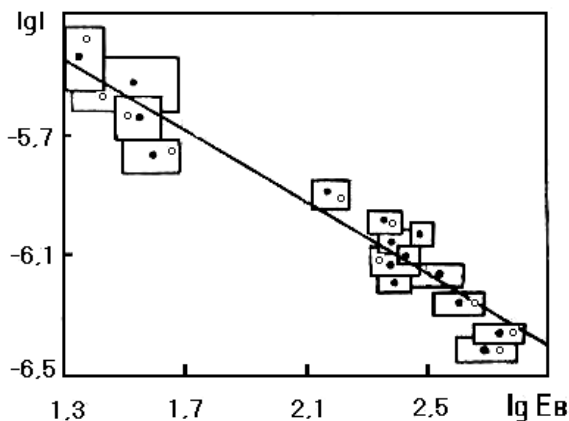


Рис.1.4. Залежність інтенсивності зношування карбопластика на основі ароматичного поліаміду фенілон С-2+20 об.% коротких вуглецевих волокон від модуля пружності волокна під час тертя по сталі 45 (НВ 4,3 ГПа; $Ra_0=0,25$ мкм) за умов: [I-I]; $P=3$ МПа; $V=1,3$ м/с; $T=423$ К; $I=50$ км.

При навантаженнях $N \geq 10^{-3}N$ коефіцієнт статичного тертя майже не залежить від нормального навантаження і дорівнює 0,05 [67]. Згідно даних роботи [37], коефіцієнт тертя вуглецевих і скляних волокон дорівнюють 0,25 і 0,8 відповідно під час випробувань за однакових умов.

1.1.3. Вибір вуглецевих волокон для дослідження обґрунтований на основі узагальненої характеристики порівняльних оцінок властивостей неорганічних, органічних, металевих та іншої природи волокон, приведених в

табл. 1.2 [4, 6, 16, 19, 21-27, 28-30, 33, 37, 47, 71-75, 78-79]: вуглецеві волокна є абсолютним лідером за $T_{x \max}=3973$ К (1 місце), $\sigma_{в \max}=6,9$ ГПа (2 місце), $E_{в\max} = 850$ ГПа (1 місце), поступаючись ($\epsilon_{в}=0,3-6,7$ %) лише органічним волокнам ($\epsilon_{в}=1-180$ %)

Таблиця 1.2

Порівняльна характеристика порівняльних оцінок властивостей неорганічних, органічних, вуглецевих та металевих волокон

[2, 4, 8, 11, 16-20, 27-33, 35, 40, 59, 61, 65-71, 73, 74]

Волокна	Густина, кг/м ³	Діаметер волокна або нитки ($d_{в}$), мкм	Температура топлення, перегину, розкладу або хімічних перетворень (T_x), К	Подовження під час розтягу ($\epsilon_{в}$), %	Міцність під час розтягу ($\sigma_{в}$), ГПа	Модуль пружності під час розтягу ($E_{в}$), ГПа
I. Неорганічні та металеві:						
Вуглецеве	1250-2200	4-25	3873-3973	0,3-6,7	0,04-6,9	4-850
Скляне	2500-2770	3-100	973-1173	1-4	1,4-5,6	60-112
Кварцове	2200	35	1933	-	2,1-8,4	70-110
Кремнеземне	2600	0,8-40	1923-2029	2	2,8-4,2	70-74
Азбестове	2400-3300	-	1466-1724	1-2	0,7-3,5	189
Борне*	2200-3000	50-200	2323-2573	0,2-1	2,4-4	370-448
Боркарбідне*	2350-2700	10,5-100	2723	-	2,2-4	400-492
Кремнекарбідне*	2770-4090	76-150	2573-3100	0,3-0,5	2,1-4,2	386-500
Борнітридне	1900	7	3253	-	1,4	89-91
Калій титанату	3600	0,2-1,0	1644	0,6	0,16	28
Алюміній оксиду	3150-4000	1-250	2273-2327	-	2,1-2,6	175-500
Цирконій оксиду	4840-6270	0,25-25	2863-2950	-	0,4-2,7	350-470
Титанове	4500	-	1941	-	1,5-2,0	120
Стальне	7700-7900	13-100	1570-1700	-	3,6-4,2	180-204
Вольфрамове	19200-19400	12-250	3673	2,2-4,5	1,6-4,2	400-414
Молібденове	12000	15-500	2893	1,0-2,4	1,54-2,25	365

Базальтове	2300-3070	0,2-350	1410-1720	-	0,1-2,6	70-92
Берилієве	1800-1830	100-250	1553	-	1,3	250
II. Органічні:						
Поліетиленове	910-960	100-500	378-449	5,0-80	0,14-0,62	2-15
Поліпропіленове	910	100-500	428-446	10-90	0,27-0,65	2-13
Аліфатичного поліаміду	1140	-	468-489	13-75	0,41-0,86	3,2-3,6
Політетрафторетиленове	22000	-	600	10-25	0,22-0,55	1,2-3,3
Полівінілхлоридне	1380-1470	-	403-443	15-180	0,11-0,51	2,7-5
Полівінілспиртове	1260-1320	12,8-400	498-503	3-27	0,12-1,0	3-60
Поліакрилонітрильне	1170	-	590	11-60	0,21-0,56	1,3-7,4
Гідратцелюлозне	1520-1550	-	563-603	5-28	0,32-1,5	25-60
Поліефірне	1380	-	508-528	8-30	0,4-1,4	2-25
Ароматичного поліаміду**	1300-1460	-	673-803	1,20	0,5-1,42	6-85
Арамідне волокно (арамідне кевлар)	1440-1460	39	573-673	1-5	2,2-3,9	60-160
Поліоксадіазольне «оксалон»	-	-	670	4-8	0,55-0,86	30-54
Поліімідне***	1300-1450	-	973	6-8	0,62-2,0	9-20

* На вольфрамових і вуглецевих волокнах - підкладках

** Фенілон, терлон, сильфон – Т, номекс, кодекс, дюрет

*** Арімід, ПМ та інші.

1.2. Явище вибіркового переносу міді в динамічному контакті поверхонь металів та ефект квазібеззносності

1. Багатопроявність руйнування поверхонь твердих тіл під час динамічного контакту пов'язана зі складними фізико-хімічними процесами в зоні та на площах фактичного контакту, обумовлених, головним чином, зовнішнім середовищем, умовами тертя (питоме навантаження, швидкість ковзання, темпе-

ратура), природою матеріалів контактуючих поверхонь та природою мастила [81-84, 92-95, 102-108, 114-119, 291-293, 297].

2. Основними чинниками, які визначають процеси зношування є такі:

1) *пластичні деформації*, що приводять до поверхневого наклепу та руйнування нано- та мікронерівностей поверхонь; 2) *оксидаційні процеси*, які супроводжуються утворенням під час тертя та зношування оксидних плівок, які, незважаючи на їх захисну дію проти схоплення мікронерівностей та глибинного виривання, є крихкими та швидкоруйнуючими; 3) *проникнення* окремих ділянок обох контактуючих поверхонь один до одного, що під час ковзання викликає подальший розвиток шорсткості поверхонь, та, під час багатократного контакту нерівностей поверхонь, викликає їх руйнування; 4) *адгезійне* схоплення, яке приводить до перенесення матеріалу з однією поверхні на іншу, підсилюючи процес зношування; 5) *насичення* поверхонь воднем, що пришвидшує процес зношування ~ на 1 порядок [33, 297].

3. Відомі способи підвищення антифрикційних властивостей поверхонь спряжених пар метал – метал [115] та полімерний композит – метал [338] під час динамічного контакту шляхом ротапринтного нанесення твердих мастил – порошоків графіту MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 , WSe_2 , BN тощо на контактуючі поверхні. Але такий спосіб малоефективний, так як носить тимчасовий характер, бо мастильний шар повинен постійно відновлюватися, при цьому виявлено [84, 86], що необхідна кількість твердого мастила залежить від шорсткості металевої поверхні. Найбільший ротапринтний ефект виявлений [84] для грубих шорстких поверхонь спряженого металу з $Ra_0=1,25-2,50$ мкм. Такі поверхні практично не застосовують в машино- та апаратобудуванні.

4. Під час динамічного контакту поверхонь спряжених пар відбувається взаємне перенесення матерії на поверхні тертя та зношування без мащення, або під час мащення сухими, рідкими або пластичними мастилами [132, 136, 203-206]. У 1955-1965 р.р. наявність такого ефекту макропереносу в парі твердої сталі – м'якої бронзи за допомогою методу радіоактивних ізотопів виявили Kerridge, Archard and Hirst, Lancaster, які пояснили цей ефект утворенням містків зварювання між контактними поверхнями та їх розривом і руйнуванням

[115]. Крагельський І.В. пояснював [115] перенос матеріалу з поверхні м'якої складової (мідних сплавів) на тверду поверхню (сталь) утворенням тонких плівок міді за рахунок відділення частинок під час багатократного динамічного контакту, під час адгезійної взаємодії та від втоми поверхонь під час динамічного контакту мікро- та нанонерівностей. Наявність таких мідних плівок на твердих поверхнях створює позитивний градієнт механічних властивостей, що є необхідною (але недостатньою!) умовою нормального тертя та зношування, так як значно зменшує інтенсивність процесів зчеплення мікронерівностей та руйнування з глибоким вириванням матеріалу із поверхонь спряженої пари, при цьому зменшується мікро- та наношорсткість поверхонь і, відповідно, зростає площа фактичного контакту і, як наслідок, зменшуються фактичні питомі навантаження на мікро- та нано- нерівності спряжених поверхонь. Під час динамічного контакту поверхонь двох тіл ефекти від втоми, відповідальні за процеси зношування спряжених поверхонь, локалізуються в тонких шарах міді, які постійно відновлюються на твердих поверхнях сталі, внаслідок чого знос різко зменшується [43, 47, 53-56, 241] або взагалі настає режим квазібеззносності [241, 339, 342-347].

5. Термінологія та основні означення. Вибіркове перенесення (ВП) – це вид фрикційної взаємодії, яка характеризується переважно молекулярною складовою тертя і виникає внаслідок протікання на поверхнях динамічного контакту хімічних і фізико-хімічних процесів, які приводять до утворення систем саморегуляції, самоорганізації та автокомпенсації зносу та тертя (СЗТ), зниження тертя та утворення сервовитної (захисної) плівки на поверхнях контакту, у якій реалізуються дифузійно-вакансійні механізми деформації, які протікають без накопичення дефектів, що властиво процесам від втоми [131, 135, 139, 157-165]. Утворення таких плівок додатково захищає контактні поверхні від водневого зносу [47, 172, 263].

6. У 1966 р. явище вибіркового перенесення міді та інших металів (ефект квазібеззносності) зареєстроване як наукове відкриття з пріоритетом від 12.XI.1955 р. З 1968 р. ведуться наукові дослідження з розкриття механізму вибіркового перенесення металів та розробки умов його реалізації [43].

Порівняння під час однакових зовнішніх параметрів тертя (питоме навантаження, швидкість ковзання та ін.) двох видів тертя – граничного мащення (ГМ) та вибіркового перенесення міді (ВП) показало, що коефіцієнт тертя в режимі випробувань за ВП на порядок, а знос на два порядки менші, ніж у режимі ГМ.

7. Ефект відновлення та перенесення міді спостерігається в гліцеролі, перфторполіетерах, полігліколях, мінеральних оливах, океанській воді тощо. Цей ефект достатньо вивчений для пар тертя метал – метал. Як правило, металоплакуючі мастила містять металеві порошки, які спроможні до вибіркового розчинення, або оксиди металів та металоорганічні сполуки, які здатні до відновлення або розкладу в зоні тертя з виділенням металу, який йде на утворення металоплакуючих шарів. При цьому у фрикційному контакті, утвореному системою метал – рідина – метал, протікають електрохімічні, електрокінетичні і трибоелектричні процеси тощо. Джерелом міді в цьому процесі може бути: металева мідь, мідний сплав, рідина або мастило, органічні чи неорганічні солі, що містять мідь. Для металополімерних пар тертя практично відсутні роботи, за результатами яких можна було б вибрати вид мідної сполуки в системі «полімерний композит – металічне контртіло» або «полімерний композит – рідке або пластичне (і, навіть газове чи парове) середовище – метал». При цьому означають систему автокомпенсації процесів зношування та зниження тертя (СЗТ) як фізико-хімічні процеси або явища, які забезпечують полегшення зсуву під час тертя та (або) запобігають від зносу або автокомпенсують знос [41-43, 110, 115, 157]. Відсутні також роботи по дослідженню пар тертя «полімерний композит-метал», які містять мідні сполуки, що нанесені на поверхні частинок або волокон наповнювача, у режимі вибіркового переносу міді.

8. В умовах режиму вибіркового перенесення (ВП) можливе самочинне виникнення таких систем саморегуляції, самоорганізації та автокомпенсації зносу та тертя (СЗТ) [43, 47, 241, 339]: 1) *зниження питомого навантаження* на площадках фактичного контакту внаслідок вибіркового розчинення нано- та мікрровиступів контактних шорстких поверхонь під навантаженням і утворенням пластичної поверхневої плівки міді або мідного сплаву;

2) *полегшення деформацій зсуву* та зменшення зносу внаслідок дифузійно-вакансійного механізму деформацій поверхневої плівки, яка виключає деформацію самого матеріалу контртіла та зразка; 3) *захист поверхонь тертя від оксидації* завдяки відновлюючому мастилу; 4) *уловлювання* диспергованих частинок зносу металу електричним полем ПЕШ і осадження їх у зоні контакту, що суттєво знижує їх винесення із зони контакту в об'єм мастила; 5) *утворення* на контактних поверхнях плівок полімерів тертя з продуктів деструкції мастила, що приводить до зниження тертя та підсилення захисту від зносу тощо. Переважаючою ознакою вибіркового перенесення міді у його різновидах є утворення сервовитної плівки, яка, у залежності від вихідного мастильного середовища, має різну здатність знижувати тертя та зношування [43, 241].

9. Відомі такі види ВП у початковому періоді тертя: 1) *плазмотвірний*; 2) *металоплакуючий*; 3) *траверсивний*; 4) *йонного мастила* [43, 241, 285]. Тут необхідно розрізнити три види мастила: 1) *вихідне* (перед перетворенням його у зоні контакту – плазмотвірне мастило); 2) *продукти* перетворення вихідного мастила, які виникають унаслідок хімічних реакцій безпосередньо на поверхнях тертя (наприклад, ПАВ); 3) *сервовитна (захисна) плівка*, яка має низький опір до зсуву [43, 241].

10. Плазмотвірні мастила утворюють групи вуглеводних рідин, які забезпечують виникнення ВП шляхом: 1) *трибодеструкції* своїх компонентів у зоні контакту тертя та зношування; 2) *хемосорбції продуктів* деструкції на анодних компонентах сплаву, утворення ПАВ та захисною (сервовитною) металевою плівкою (мастила, що викликають ВП, повинні містити плівкотвірні речовини – мідь, бронзу, латунь, мідні комплексні сполуки тощо) [43, 47, 241].

11. До процесів, що передують ВП у початковій стадії відносять: 1) *трибодеструкцію* мастила або присадки до неї; 2) *вибіркове розчинення*; 3) *насищення поверхні*. Це початок переходу від неупорядкованого тертя та зношування, коли можливі значні коливання – випадкові відхилення або задири мікроступів поверхонь (процеси з великими значеннями ентропії) до упорядкованого процесу усталеного режиму ВП, коли такі коливання неможливі (процеси з малими значеннями ентропії).

12. За [8] структура мастильної дії під час тертя в режимі ВП для **плазмотвірного мастила** складається з таких 5 груп: 1) *макроскопічні властивості* [а) ефект оберненої пари; б) ефект контрасту; в) ефект плівки]; 2) *фізико-хімічні властивості мастила і металу* [а) адсорбція колоїдів та полімерних утворень; б) ефект Ребіндера; в) запобігання оксидації металу]; 3) *хімічна взаємодія та властивості її продуктів*, упорядкування [а) утворення трибопар і вакансій; б) серфінг-ефект]; 4) *енергетична взаємодія* дефектів, анігіляція і перетворення енергії деформації у хімічну енергію [а) «скін-ефект»; б) дифузійно-вакансійний механізм зсуву]. Правило зворотніх пар немає властивостей до самоорганізації на відміну від решти структурних точок, зокрема:

13. Ефект контрасту: під час відносного переміщення поверхонь тертя для зниження опору зсуву необхідно, щоби виконувалася вимога – мінімуму деформації, тому деформація локалізується у тонкому шарі плівки або мастила з істотно меншим опором зсуву, ніж підкладка, під час збільшення міцності матеріалу підкладки та зменшення міцності матеріалу плівки чи мастильного шару [241]. У режимі ВП ефект контрасту виявляється через самоорганізацію системи. Самочинно відбувається зміцнення матеріалу підкладки поверхонь сталі чи бронзи на початковій стадії ВП: бронза зміцнюється завдяки дифузії кисню через сервовитну плівку та утворення оксиду біля поверхні під плівкою [241], а поверхня сталі – завдяки високим питомим навантаженням на початку ВП [241].

14. Ефект плівки причетний до таких функцій: 1) виключення зі зчеплення та контакту виступів шорстких поверхонь; 2) сприяння деформації зсуву пластичної металічної плівки, яка містить у порах мастило; 3) зниження адгезії. Замість міцних поверхневих шарів основного металу деформується пластична плівка [47,53-56, 241], яка має пори і піддається дії ефекту адсорбційного зниження міцності поверхонь. Окрім того, дислокації в тонких плівках дуже рухливі, ніж в об'ємі матеріалу, що приводить до зниження пружної енергії [43, 241], при цьому більш енергоємні взаємодії сорбату із вільною від оксидних плівок поверхнею приводять до надійної екранізації електромагнітних полів контактуючих металів.

15. Серфінг-ефект (легке ковзання) – низький опір ковзання по хемосорбованому шару комплексних сполук обумовлений високою упорядкованістю хемосорбату, при цьому коефіцієнт тертя дорівнює 0,002-0,004 [241].

16. Самоорганізація структур забезпечує дисипацію енергії завдяки «скін-ефекту» (ковзання по поверхні) [189, 241].

17. Механізм утворення сервовитної плівки на поверхнях пари тертя «бронза-сталь» під час мащення модельною рідиною для ВП – гліцеролом розглянуто в роботі [43].

1.3. Хімічна металізація графітових поверхонь

1.3.1. Взаємодія металів з карбоном поверхні вуглецевих волокон

У композиційних матеріалах (КМ) на основі графітованого волокна і металічної матриці вдало поєднуються і взаємно доповнюються властивості металів і ВВМ. Введення ГВ у метали дозволяє значно підвищити: зносостійкість, теплостійкість, стійкість до теплових та механічних ударних навантажень, зменшити повзучість металів. Найбільший інтерес представляє армування металів ГВ для отримання композиційних металевих матеріалів (КММ) з низькою густиною, високою межею міцності і високим модулем пружності [1, 6, 10, 18, 25]. Металізовані графітовані вуглецеві волокна підвищують міцність КММ при міжшаровому зсуві, стиску, внаслідок чого істотно збільшується адгезійна взаємодія зі зв'язуючим [4, 6, 16].

Проблема сумісності ВВ з металами детально вивчалась Морзе [1, 9], який сформулював термодинамічні критерії стабільності системи «металічна матриця-волокно». Основний критерій сумісності з позицій термодинамічної і хімічної стабільності є відсутність взаємної розчинності металічної матриці і графітованого вуглецевого волокна один в одному за температури топлення матриці. Ця концепція дозволяє виконати підбір сумісних компонентів композиційних матеріалів і бар'єрних покриттів, які гальмують процес взаємодії матриці і волокна [1, 6, 9].

Метали Ni^0 , Co^0 , Cu^0 , Re^0 представляють собою особливий інтерес у технології металізації завдяки своїй високій термічній стабільності в контакті з карбоном, що можна пояснити обмеженою розчинністю карбону в цих металах у

твердому стані, відсутністю реакції карбідоутворення і високою евтектичною температурою в цих системах. Інтерес до цих систем обумовлений також результатами експериментів з вивчення змочування розтопами цих металів вуглецевої підкладки [18-24]. Зауважено, що метали Ni^0 , Co^0 , Pd^0 мають у контакті з графітованою підкладкою значення крайового кута змочування $50-70\dots^0$, тобто розтопи цих металів змочують графітовану вуглецеву підкладку, причому під час насичення розтопів карбоном величина крайового кута зростає у 1,5 рази.

За [1, 18-23] графітовані вуглецеві поверхні добре змочується розтопами перехідних металів. З неперехідних металів потенційно можуть змочувати ці поверхні тільки такі сильні карбідоутворювачі, як Al^0 , Si . Неперехідні метали, що добре змочують карбіди, можуть бути використані в якості бар'єрних покриттів під час створення вуглеметалічних КММ з матрицею із Nb^0 , Ti^0 , W^0 , Fe^0 , Al^0 , Mg^0 , які є сильними карбідоутворювачами. Ця ідея була використана під час розробки і дослідження КММ з Al^0 - і Mg^0 -матрицями.

Спосіб нанесення карбідних бар'єрних покриттів на ВВ полягає в обробці графітованих вуглецевих волокон розтопами, інертних (по відношенню до карбону), металів-розчинників, що вміщують певну кількість сильних карбідоутворюючих первнів (наприклад Nb або Ti), в результаті чого на поверхні волокон формується карбідний шар (Nb_2C або Ti_2C). Ступінь взаємодії матриці з армуючими ГВ волокнами може бути оцінена за величиною перехідної зони між матрицею і волокнами, що визначає зв'язок елементів КММ, яка змінюється для різних систем в межах від кількох десятих нанометрів до десятків мікрометрів [31]. З точки зору процесу формування КММ міцність зв'язку може бути оцінена через адгезійні властивості – величину роботи адгезії. Використовуючи [19-23], можна обчислити величини роботи адгезії до вуглецю для багатьох рідких металів. З цих даних слідує, що метали VII В групи (Fe^0 , Co^0 , Ni^0), які добре змочують вуглецеву поверхню, мають найвищу роботу адгезії у порівнянні з Cu^0 , Pb^0 і Al^0 . Виходячи з цих даних можна стверджувати, що найважливім показником, який визначає практичне застосування металізованих графітованих волокон, є адгезія металічних покриттів до ВВ. Від адгезії залежать і інші

властивості металізованих волокон. Найменшою допустимою адгезією на відшарування вважають 0,3-0,5 кН/м; нормальною - сили адгезії порядку 0,8-1,5 кН/м на відшарування або ~ 15 МПа на відрив [1, 18, 24].

Стійкість металізованих ГВВ до високих температур є дещо вищою (на 10-15 %) в порівнянні з неметалізованими. Стійкість металізованих графітованих волокон до коливань температури залежить від різниці коефіцієнтів лінійного теплового розширення вуглецевого волокна і металічного покриття, від товщини покриття, від міцності зчеплення і структури проміжного шару, а також від внутрішніх механічних напруг у покритті.

Механічна міцність металізованих ВВ збільшується майже адитивно щодо міцності шарів металу, що нанесені на поверхню волокон. Металізовані ВВ стають більш жорсткими, що приводить до їх збільшення крихкості і, як наслідок, значно знижується їх стійкість до циклічних механічних навантажень і міцності під час згину. Поверхневі властивості металізованих ГВВ повністю залежать від властивостей нанесеного металу [2, 3, 5]. Металізовані ГВВ є більш стійкими до корозії, ніж металічні деталі з таким же покриттям.

1.3.2. Технологія металізації поверхонь графітованих вуглецевих волокон

1.3.2.1. Підготовка поверхонь графітованих волокон до металізації.

Технологія металізації графітованих вуглецевих волокон із розчинів включає такі стадії: 1) підготовка поверхні ГВ до металізації (знежирення, травлення, сенсibilізація, активація, акселерація); 2) хімічне відновлення металів із розчинів на поверхні ВВ.

1. Знежирення поверхні. Для знежирення поверхні ВВ застосовують органічні розчинники (фреони, ацетон, етанол, трихлоретилен, бензин тощо) або лужні розчини поверхнево-активних речовин (ПАР). При знежиренні поверхні ВВ лужними розчинами ПАР можна використовують ті ж засоби, які застосовують для очищення металів, кераміки, текстильних матеріалів [2, 11, 12, 28].

2. Травлення поверхні. Травлення – хімічні процеси, що відбувається на поверхні діелектрика і супроводжується зміною його структури та фізико-хімічних властивостей: концентрація полярних груп збільшується до 10^{20} - 10^{24} м⁻²,

з'являються мікрозаглибини і мікропори розмірами до декількох мікрометрів, які мають досить складну будову, яка визначає міцність зчеплення металу з діелектриком [28, 29, 32].

Для забезпечення подальшої обробки, травлену поверхню піддають операціям післятравлення, що складаються з промивки або нейтралізації і знежирення поверхні розчинами кислот, відновників, промоторами адгезії тощо [2, 32].

Вуглецеві матеріали (графіт, пірографіт, алмаз, графітовані вуглецеві волокна, активоване вугілля) перед металізацією знежирюють і травлять кислотами, сумішами кислот, окисниками і хромокислими розчинами, а іноді піддають анодній обробці [11, 12, 29].

Запропонована обробка ГВВ шляхом витримки в 65%-ій нітратній кислоті протягом 5 хв. [76, 77]. Обробка веде до окиснення поверхні з розривом кисневих зв'язків йонів або груп, які мають спорідненість до металів [2, 77]. Показано, що така обробка позитивно впливає і на властивості ВВ у КМ: підвищується сила зчеплення з основою, збільшується міцність композиції на зсув [76, 77].

3. Сенсibilізація поверхні. Для ініціювання процесу металізації поверхня, що покривається, повинна бути каталітично активною по відношенню до реакції відновлення металу. Оскільки поверхні діелектриків, напівпровідників та певних металів не є каталізаторами вказаних реакцій, то для надання цим поверхням відповідних каталітичних властивостей їх піддають спеціальній обробці, яка полягає в сенсibilізації і активації. Найбільш універсальний класичний спосіб активації полягає в тому, що поверхню спочатку сенсibilізують, обробляючи її розчином солей Sn(II), потім активують розчином солі каталітично активного металу.

Сенсibilізація є допоміжною операцією під час активації поверхні, що складається з обробки поверхні розчинами сенсibilізатора (звичайно відновника). Сенсibilізатори найчастіше являють собою кислі і лужні розчини Sn(II), сполуки Ge(II), Fe(II), Ti(III), галогеніди Si, солі Pb, певні барвники тощо [32;35;42;45]. Приєднання Sn(II) до поверхні відбувається не в розчині сенсibilізування, а лише під час подальшого промивання водою, коли, внаслідок гід-

ролізу утворюються малорозчинна сполука $\text{Sn}(\text{OH})_{1,5}\text{Cl}_{1,5}$ [2;42;45] і більш складні полімерні сполуки Sn, які осідають на поверхню ВВ у результаті ламінарної коагуляції, утворюючи шар товщиною від часток до декількох сотень нанометрів, що складаються з агрегатів (10-25 нм) сполук Sn, які, у свою чергу, утворені частинками розмірами біля 3 нм [2, 32].

Промивання поверхні після сенсibilізації гарячою водою, розчином соди чи амоніяку значно збільшує кількість продуктів, що осідають на поверхню ВВ. Оптимальна кількість Sn(II), що залишається на поверхні ГВ, радикальним чином впливає на процеси активації металізації [2, 32, 45], а надлишок Sn(II) на поверхні може осаджувати значну кількість металу-каталізатора, що приводить до утворення пухкого і неміцного покриття, і навпаки, малі кількості Sn(II) приводять до нерівномірності покриття, що також знижує міцність зчеплення металу з підкладкою. Відомо багато кислих, лужних, спиртових розчинів солей Sn(II), що можна використовувати для сенсibilізації, які вміщують оптимальну кількість Sn(II), а також ПАР, що сприяють більш рівномірному розподілу продуктів гідролізу солі Sn(II).

Для хімічного міднення оптимальною сумішшю сенсibilізації є розчин, в якому міститься: 40-50 г/л $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 40-50 мл/л HCl (конц.). Тривалість сенсibilізації не має великого значення для підготовки поверхні, зазвичай вона складає 2 хв. [42;45]. Крім солей Sn(II) застосовують солі Ti: 0,04-3 % розчину $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ в H_2SO_4 або розчин 50 г/л TiCl_3 в 50 мл HCl , а також суміші солей Ti(III) і Sn(II) [2, 45]. Ще одним способом сенсibilізації являється обробка поверхні графітованих вуглецевих волокон барвниками, які після адсорбції поверхнею, відновлюються натрій гідроген сульфідом у лейко-форму, яка спроможна, у свою чергу, відновити йони благородних металів з розчину активації [2, 42, 45]. Запропоновано також використовувати багато інших відновників: натрій гіпофосфіт, гідроксиламін, резорцин, натрій борогідрид, фосфор, які в багатьох випадках без допоміжного активування здатні ініціювати покриття ГВ Ag^0 , Au^0 , Cu^0 , Ni^0 [49, 50, 97].

Запропонована обробка деталей в процесі сенсibilізації ультразвуком, що збільшує адгезію покриття [95, 104, 172-175].

4. Активація. Активування поверхні графітованих вуглецевих волокон полягає в обробці сенсibilізованої поверхні розчинами сполук каталітично активних металів: Pd^0 , Pt^0 , Ag^0 , Au^0 , Ru^0 , Rh^0 , Os^0 , Ir^0 , тощо. Розчини можуть бути кислими або лужними, а метали-каталізатори можуть знаходитись у вигляді простого або комплексного йона [2, 32, 35]. Найбільше поширення отримало технологія активування поверхонь ГВ розчинами солей Pd, так як вони придатні для всіх процесів хімічної металізації. Внаслідок невеликих концентрацій солей Pd, їх витрати порівняно малі і використання Pd є більш економічно вигідним, ніж, наприклад, солей Ag. Застосовують кислі розчини хлориду Pd, які складаються з 0,01-5 г/л PdCl_2 + 0,25-20 мл/л HCl , а найчастіше 0,2-0,5 г/л PdCl_2 + 1-3 мл/л HCl . Оптимальна кислотність PdCl_4 з $\text{pH}=1,5-2,5$ [37, 38, 43]. Показано, що у розчини активації, що містять солі Pd та різні ПАР, органічні розчинники, спирти, аміноспирти, аміносилани Pd^{2+} , аміноцукри Pd^{2+} , амінокислоти, глюкозу [2, 35-38, 40-43]. Показано [2, 42], що найбільш ефективними розчинами активації є кислі і спиртові.

Перед хімічним мідненням з концентрованих розчинів поверхні ВВ активують розчинами складу: AgNO_3 – 2-90 г/л, NH_3 (25%)-10-100 мл/л (найчастіше AgNO_3 -2 г/л і NH_3 (25%)-15-20 мл/л). Застосовують розчини AgNO_3 у воді (10 г/л) або у 50% етанолі (10-30 г/л) [2, 43, 44, 46].

Знайдено, що [2, 36-38] після сенсibilізації активувати поверхню ВВ слід розчином AgNO_3 , а потім додатково оброблювати її розчином PdCl_2 (0,1 г/л) в розбавленій HCl . Для активації поверхонь ГВ використовують також розчини солей Au (інколи разом з кислим розчином PdCl_2), солей таких металів, як Bi^0 , Fe^0 , Ni^0 , Co^0 , Cu^0 [2, 36-38, 41, 46].

5. Акселерація – додаткова обробка поверхні ВВ, необхідність якої викликана тим, що частинки активатора, які залишилися на поверхні не мають каталітичної активності. Цю операцію виконують у залежності від того, який розчин був використаний для прямої активації поверхні ВВ. Після активації йонними розчинами акселератор відновлює сорбовані йони до відповідних металів [2, 35, 36]. В якості відновників для акселерації використовують ті ж сполуки, що й для хімічної металізації, наприклад 5-15% розчини натрій гіпофосфіту [2,

48, 50]. Запропоновано також використовувати розчини борогідриду натрію (0,1-0,2%), диетил-аміноборану (0,05-0,2%), гідразину (0,1-5%), ферум (II) сульфату - (1-6%) [2, 40, 46]. Акселерація не тільки збільшує ефективність активації, але й на порядок підвищує початкову швидкість хімічного осадження Ni^0 [2, 44, 46].

З метою виключення дорогіших металів запропоновано використання сильних відновників для ініціювання автокаталічної реакції хімічного відновлення металів: Р або його сполуки з низьким ступенем окиснення [2, 41, 43, 44, 46]; натрій борогідрид та інші борогідриди або натрій гіпофосфат [2, 43, 46].

1.3.2.2. Загальні основи отримання металічних покриттів шляхом хімічного відновлення металів із розчинів

1. Загальні основи методів металізації. В основі методів хімічної металізації лежить реакція взаємодії йонів металу з розчиненим відновником, в результаті якої на каталітично активну поверхню осідає шар металу. Вибір можливих відновників є тим ширшим, чим більш позитивним є стандартний потенціал металу. Крім того, необхідним є також автокаталітичний характер реакції відновлення, тобто спроможність металу, що утворюється, каталізувати процес відновлення. Це забезпечує як переважне осадження металу на підготовлену поверхню, так і отримання контактного покриття певної товщини. Ступінь автокаталізу залежить від природи металу і від природи відновника. Такі прості відновники як йони металів (Fe^{2+} , Sn^{2+} , Ti^{3+} , Cr^{2+}), не знайшли широкого застосування для отримання покриттів, оскільки процеси з їх участю звичайно не мають достатнього ступеня автокаталізу.

2. Розчини металізації. На практиці розчини для хімічного осадження металів містять, крім солей осаджуваного металічного покриття, як правило, ще низку інших сполук: ліганди, з якими йони металу утворюють розчинні комплекси, що, в першу чергу, є необхідним для лужних розчинів, а крім того, використання стабільних комплексів часто дозволяє збільшити ефект автокаталізу; речовини, що регулюють і підтримують певне значення рН розчину луги або кислоти, буферні добавки; стабілізатори. Крім того, в

розчинах можуть міститись добавки для збільшення швидкості процесу металізації та для зміни властивостей покриттів тощо [2, 27, 49, 50].

3. Технологічні параметри розчинів хімічної металізації: швидкість металізації, яка з часом зменшується; **період «життя» розчину** – це максимальна тривалість його використання; **ефективність використання відновника** характеризує коефіцієнт використання – відношення теоретичної кількості відновника, необхідного для відновлення одного моля металу згідно стехіометричних співвідношень хімічної реакції, до загальної кількості відновника, що прореагував. Реальний коефіцієнт використання становить менше 100 %, що пов'язано з перебігом побічних реакцій в об'ємі розчину або на поверхні покриття; **чутливість розчину до активації**, яка виражається мінімальною кількістю активатора на поверхні діелектрика (в $\text{мг}/\text{м}^2$), що забезпечує надійний початок осадження покриття. Наприклад, на активованій паладієм поверхні для початку осадження повинно знаходитися 0,3-5 мг Pd на 1 м^2 , для осадження – 0,1-1 мг Pd на 1 м^2 [2, 32-34, 36-38, 71, 78]. Для тривалого використання розчинів металізації їх склад корегують в процесі металізації, тому розчини повинні мати високу стабільність і малу чутливість до забруднення [2, 56, 71].

4. Стабільність розчинів металізації. Розчини хімічної металізації, що містять йони металу і відновник, є термодинамічно нестійкими системами і піддаються самочинному процесу відновленню металу по всьому об'ємі, який стає каталітичним після утворення певної кількості продуктів реакції (частинок металу) і прискорюється із зростанням поверхні металу. Стабільність розчинів металізації визначається можливістю і швидкістю утворення в розчині металічних зародків, а також їх подальшим зростанням або розчиненням. Збільшити стабільність розчинів можна, виключаючи чинники нестабільності або зменшуючи їх дію, за допомогою таких процедур [2, 3, 42, 44, 61]: **зниження інтенсивності процесу** осадження металу, при цьому використання лігандів, що дають з йонами металу більш стійкі комплекси; **помірне завантаження**, (наприклад ступінь завантаження – не вище $100\text{-}250 \text{ см}^2/\text{л}$); **фільтрування розчину** – відокремлення домішок і малих частинок металу, які утворюються під час об'ємного розкладу; **введення у розчин** додатків спеціальних

стабілізаторів – речовин, відносно малі концентрації яких (порядку 1-100 мг/л) значно підвищують стабільність розчину металізації.

За механізмом дії більшість стабілізуючих додатків можна поділити на дві групи: 1) **каталітичні отрути** (сполуки сульфуру (II), селену (II), ціаніди, гетероциклічні нітроген- і сульфурвмісні сполуки, йони деяких металів); 2) **оксиданти**, які адсорбуються на зародках металу і гальмують їх зростання та викликають пасивацію поверхні малих частинок металу і можуть сприяти їх розчиненню.

1.3.2.3. Хімічне міднення графітованих поверхонь

1. Загальні засади. Відомим відновником, який використовується у розчинах хімічного міднення, є формальдегід (метаналь), який відновлює мідь автокаталітично. Автокаталіз під час відновлення міді гіпофосфітом, гідразином, гідросульфатом виражений набагато слабше. Лише борогідрид і його похідні певною мірою можливо порівняти в цьому відношенні з формальдегідом, так як міднення проводять не тільки в лужних, але й в нейтральних розчинах [51-55, 60, 63, 64, 68, 70, 73-75, 77, 79, 178]. Із солей купруму найбільш часто використовують CuSO_4 , але можливо використання нітриту, хлориду, карбонату та інших сполук Cu. В якості донора лігандів застосовують: калій-натрій тартрати (сегнетову сіль), натрій етилендіамінтетраацетат (ЕДТА) – трилон Б. Ліганди зв'язують Cu(II) в комплекси і, таким чином, утримують їх в лужному розчині.

Формальдегід вводять у розчин хімічного міднення у вигляді водного розчину – формаліну, що містить 35-40% CH_2O і 10-15% метанолу, який додають для попередження полімеризації формальдегіду. В розчинах міднення можна використовувати також параформ, триоксан, поліоксиметиленгліколі, які в лужних розчинах розпадаються з утворенням CH_2O . Різні за складом типи нестабілізованих розчинів хімічного міднення приведені у [2, 76]. Відновлювальна активність формальдегіду зростає із збільшенням лужності середовища: за 1-2 моль/л CH_2O рН 11-11,5 та за 0,1-0,5 моль/л CH_2O рН 12-12,5.

2. Вплив типу лігандів купрум (II)

2.1. Ліганди повинні задовільняти наступним вимогам [2, 51, 53, 56, 60, 61, 69, 70]: *запобігати* осаджуванню купрум (II) гідроксиду, утворюючи міцний комплекс з Cu (II) в лужному середовищі, щоб концентрація $[Cu^{2+}]$ була не більше 10^{-15} - 10^{-17} моль/л при рН=12-13; *забезпечувати* достатню стабільність розчину по відношенню до реакції відновлення міді в об'ємі розчину; не реагувати з формальдегідом (не можна, наприклад, застосовувати первинні і вторинні аміни); *не гальмувати* каталітичний процес відновлення металу, тобто не заважати кислотному окисненню CH_2O .

2.2. Серед простих неорганічних лігандів немає жодного, який би задовольняв всі вказані вимоги. З простих органічних сполук достатньо міцні комплекси з купрумом в лужному середовищі утворюють оксикислоти, багатоатомні спирти, аміни. Крім найбільш широко відомого тартрату, гліцерину і ЕДТА, запропоновані в якості основного ліганда лактат, цитрат, глюконат, гліколят, триетаноламін і більш складні третинні аміни та оксаліни, наприклад, тетраоксипропіл-етилендіамін (квадрол), етилендіамін-ацетати (типу ЕДТА), алканоламіноацетат, нітротриацетат, циклогександіамінотетраацетат (ЦДТА) [2, 70-73, 76, 78]. Запропоновані різні суміші лігандів, додавання невеликої кількості оксиаміну, наприклад триоксиетиламіну в суміші з полімером (ефіром целюлози) до тартратного розчину, що збільшує швидкість відновлення міді, аналогічно діє добавка суміші ЕДТА з триетаноламіном (ТЕА) в розчині Собестра [2, 57-59].

2.3. Запропоновано використовувати в якості ліганда цукрозу, глюкозу, сахарин і інші моно - або олігоцукриди, причому мінімальний їх вміст складає лише 0,3-0,4 від вмісту купруму (II) [61, 66, 68, 72, 73]. Мінімальний загальний вміст тартрату в розчині міднення повинен відповідати відношенню $[T]:[Cu(II)] > 2$. Збільшення цього відношення до 3 знижує швидкість міднення, але підвищує стабільність розчину (оптимальним є відношення $[T]:[Cu(II)] = 3$). Збільшення вмісту CH_2O у розчині міднення порівняно мало впливає на швидкість відновлення міді, так як порядок реакції за CH_2O завжди менший від одиниці [2, 56, 57, 69, 71]. Більш сильний вплив на швидкість міднення створює

зміна концентрації Cu(II) у розчині. Порядок реакції за Cu(II) залежить від її концентрації і лежить у межах 0,3-0,6 [2, 57, 58, 71]. Швидкість осадження міді збільшується при збільшенні рН розчину, порядок реакції за йонам OH^- в інтервалі рН 12-13 дорівнює 0,25-0,3. За [2, 57, 58, 71]. Порівняльна оцінка лігандів за їх природою залежить від шорсткості покриття. Визначення площі поверхні покриття шляхом осадження моношару Cu_2O , а також дані вимірювань ємності подвійного шару показують, що найбільш рівні покриття отримують з тартратних розчинів. Значення істинної швидкості міднення у розчинах, що містять тартрат, ЕДТА і ТЕА, відрізняються менше, ніж величина швидкості, яку спостерігають, при цьому в Трифонових розчинах істинна швидкість є нижчою, ніж в тартратних. Отже, прискорююча дія ЕДТА пов'язана в основному із збільшенням шорсткості покриття [2, 57, 69, 71].

3. Швидкість осадження міді

3.1. У літературі приведені [53, 56-59] експериментальні залежності швидкості міднення від рН: швидкість осадження міді зростає із збільшенні рН розчину. Порядок реакції за йонами OH^- в інтервалі рН 12-13 дорівнює 0,25-0,3, при цьому максимум швидкості знаходиться біля рН=13. Зниження швидкості міднення під час підвищенні рН вище 13 спостерігається лише в присутності значних концентрацій солей тартрату ($>0,2$ моль/л) або нейтральних солей в розчині і, обумовлене високою йонною силою розчину [53, 57]. На 1 моль відновленої міді витрачається 4-6 моль CH_2O замість 2 моль згідно стехіометрії хімічного рівняння. Питома витрата CH_2O збільшується при підвищенні температури розчину і зменшенні відношення площі каталітичної поверхні до об'єму розчину. В цих умовах реакція Каніццарро відбувається порівняно інтенсивно і в ній витрачається навіть більше CH_2O , ніж в основній каталітичній реакції [2, 52].

3.2. З точки зору витрат формальдегіду та йонів купруму, найбільш раціональними слід вважати розчини, що містять 3-6 моль CH_2O на 1 моль йонів купруму, наприклад розчин, в якому $[\text{CH}_2\text{O}]:[\text{Cu(II)}]=6$ [2, 52]. Зміна рН у процесі міднення залежить як від витрат OH^- -йона, так і від буферної ємності

розчину, яка дещо підвищується із збільшенням концентрації CH_2O як слабкої кислоти. Значна зміна рН спостерігається лише за невисоких початкових значень рН, наприклад, в умовах дослідів початкове значення рН розчину, що дорівнює 12,2, зменшується до 10,3 після відновлення половини йонів купруму [2, 52]. Із збільшенням температури швидкість реакції міднення зростає, хоча більшість розчинів міднення використовують за кімнатних температур. Під час міднення з розчину Вейна [за відсутністю Ni(II)] ефективна енергія активації E_a дорівнює приблизно 30 кДж/моль (293-313 К) (можливі значення 30-50 кДж/моль) [2, 52].

У деяких випадках у ході міднення поверхня міді втрачає свої каталітичні властивості, реакція відновлення зупиняється, тобто поверхня пасивується [2, 3, 54, 61]. Пасивації міді в тартратних розчинах сприяють такі чинники: низьке значення рН розчину; контакт поверхні міді з киснем повітря; підвищення температури розчину. Якщо з розчину видалити кисень за допомогою продувки інертним газом, то мідь залишається активною. За 313 К пасивація настає і за більш високих рН. Пасивні плівки на міді легко відновлюються до міді формальдегідом у сильно лужному розчині, що містить, наприклад 1,4 моль/л NaOH і 0,3 моль/л CH_2O . Відновлення пасивних плівок хімічним та електрохімічним способами показало, що вони складаються в основному з Cu_2O . Товщина плівок за декілька хвилин досягає 10-30 нм.

Встановлено, що Cu_2O утворюється під час відновлення Cu(II) з розчину, а не в результаті окиснення поверхні [5, 6, 12, 13]. Шар покриття товщиною в 2-3 мкм утворюється під час промивання водою свіжоприготованої поверхні міді. Якщо таку поверхню знову внести в розчин хімічного міднення з досить високим рН, то цей тонкий шар Cu_2O відновлюється і процес подальшого міднення відбувається нормально [5, 6, 12, 13]. При низьких значеннях рН товщина плівки Cu_2O може зростати і поверхня буде залишатись пасивною.

Таким же чином пояснюється складність хімічного міднення поверхні міді, яка була тривалий час в контакті з повітрям і покрита товстою плівкою Cu_2O . Значно легше починається процес хімічного міднення поверхні міді, вкритої CuO [5, 6, 12, 13].

Висновки до розділу 1

1. Приведені основні означення та сформульовані основні терміни для вуглецевих волокнистих матеріалів та вуглецевих волокон.

2. Узагальнена та допрацьована класифікація вуглецевих волокон за ознаками: вихідна органічна речовина відповідних волокон, текстильна форма, форма поперечного перерізу, вміст карбону, кінцева температура термообробки, фізико-механічні властивості тощо.

3. Описані механічні, теплофізичні, поверхневі, електрофізичні, втомні, термостійкі, хемостійкі, радіаційні, трибологічні властивості вуглецевих волокон. Узагальненням та аналізом цих результатів показана залежність властивостей полімерних композицій від властивостей вуглецевих волокон, як їх наповнювачів. Порівняльним аналізом властивостей 31-го неорганічного, металевого та органічного волокон показано переваги вуглецевого волокна, перспективи його модифікацій та використання для створення полімерних композитів із спеціальними властивостями.

4. Описано явище вибіркового переносу міді в динамічному контакті металічних пар тертя та зношування та проявлення ефекту квазібеззносності цих пар. Узагальнена фізико-хімія явища вибіркового перенесення міді та умови його реалізації, приведені основні чинники, які визначають процеси зношування, означена система автокомпенсації процесів зношування та зниження тертя (СЗТ). Переважаючою ознакою вибіркового перенесення міді у його різновидах є утворення сервовитної плівки.

5. На прикладі композиційного матеріалу «металічна матриця – графітоване вуглецеве волокно» проаналізовані умови і наслідки взаємодії металів з карбоном поверхонь вуглецевих волокон.

6. Аналіз літературних даних показав, що процесам створення металічних покриттів на поверхнях частково-карбонізованих, карбонізованих та квазі-графітованих вуглецевих волокнах, підданих хімічній і механічній активації та їх трибологічним властивостям зовсім не приділено уваги, як і створенню міднених вуглецевих волокон для реалізації явища вибіркового переносу міді в динамічному контакті твердих тіл і, таким чином, забезпечення явища їх квазібеззносності. Поставлена мета та завдання створення наповнювача – мідненого вуглецевого

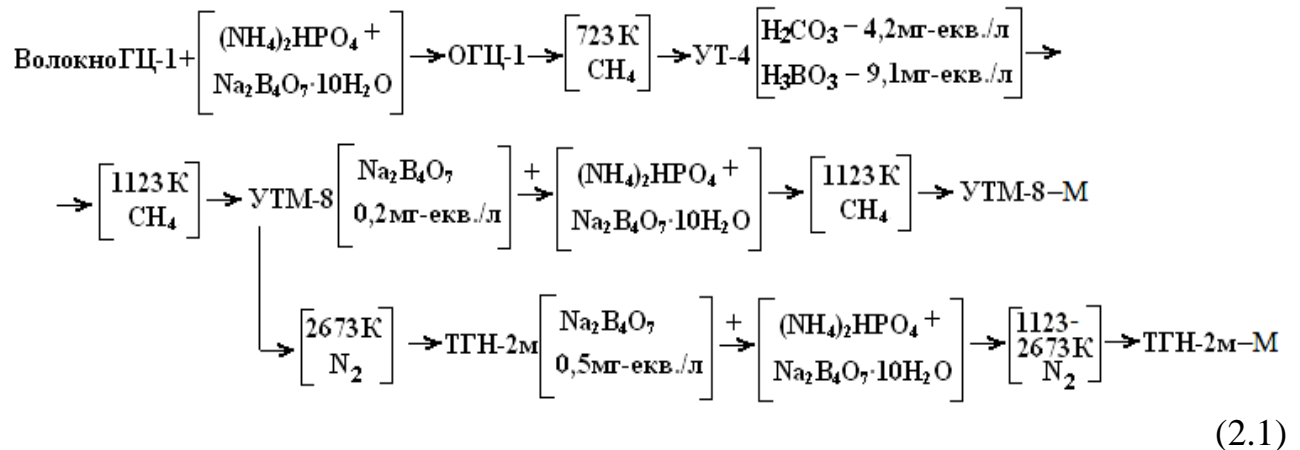
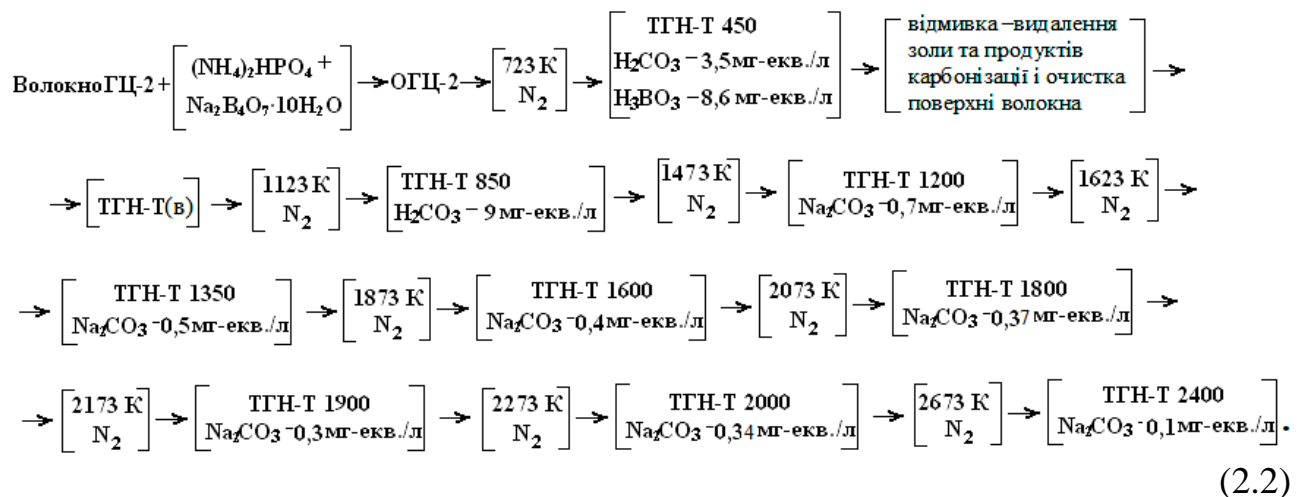
волокна – для введення в полімерну матрицю для реалізації явища вибіркового переносу міді та забезпечення умов проявлення ефекту квазібеззносності пари тертя та зношування «полімерний композит - метал». Мета дослідження полягала в розробці фізико-хімічних та технологічних основ металізації поверхонь та трибологічних властивостей високодисперсних карбонізованих вуглецевих волокон, отриманих за хіміко-термічною та механічною активацією, для реалізації явища вибіркового перенесення міді – ефекту квазібеззносності динамічного контакту поверхонь полімерний композит – метал в умовах надграничних, граничних та середніх питомих навантажень у вологих газах та рідинах. Цій меті підпорядковані такі завдання: дослідити фізико-хімію поверхонь карбонізованих за ТТО $T_k=723-2073$ К вуглецевих волокон на основі гідратцелюлозних волокон (ГЦ) під час хемо-термічної активації їх поверхонь антипіренами – сполуками фосфору і бору – та хемо-механічної активації цих волокон шляхом подрібнення в апаратах з числом обертів робочих органів $n=2000-22500$ за хвилину; дослідити фізико-хімію міднення поверхонь високодисперсних карбонізованих вуглецевих волокон, підданих хемо-механічній активації, за формальдегідною (ф) та цинковою (ц) технологіями; розробити методи покриття та відновлення міді (зменшення пасивації поверхонь) у нано - та мікросферах $[Cu^0+Cu_2O+CuO]$ і $[Cu^0+Cu_2O]$; створити багатошарові покриття міді на підкладках Ni^0 , Pb^0 , Fe^0 , PbS , Au^0 , Ag^0 тощо; вивчити фазовий склад поверхневих шарів металізованих волокон; вивчити трибологічні властивості високодисперсних карбонізованих вуглецевих волокон (без покриття та з металічним покриттям) у вільному дисперсійному стані під час модельного динамічного контакту металевих тіл та у складі полімерних композитів під час динамічного контакту; виявити явище вибіркового переносу міді у динамічному контакті полімерний композит (з покриттям карбонізованих волокон міддю) – сталь; дослідити вплив типу сполук купруму у забезпеченні явища вибіркового переносу міді у динамічному контакті метал – метал і полімерний композит – метал на лабораторних машинах тертя; перевірити ефективність розроблених полімерних композитів, наповнених високодисперсними металізованими карбонізованими вуглецевими волокнами, отриманих за ХМА-технологією, в якості ущільнюваних елементів компресорів під час стендових і промислових випробувань.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ РЕЧОВИН

2.1. Матеріали досліджень

1. Процес отримання вуглецевих волокнистих матеріалів із вихідних гідратцелюлозних (ГЦ) ВМ складається з таких стадій: обробка антипіренами вихідних волокон, частинна карбонізація за $T_K=723$ К, карбонізація за $T_K=1123-2023$ К, квазіграфітація за $T_K=2073-2223$ К та графітація за $T_K=2273-2673$ К в інертному середовищі CH_4 або N_2 шляхом протягування вихідної, а згодом вуглецевої тканини, через піч «Гаммана» зі швидкістю 10-150 м за годину [1-3, 14, 18]. Час проведення карбонізації, квазіграфітації та графітації коливається від декількох секунд до 2,5 год. [20, 43]. Одержували ВВМ для досліджень із ГЦ – волокнистих матеріалів за такими технологічними схемами: **1) перша технологічна схема:**

**2) друга технологічна схема:**

На першій технологічній схемі позначено: УТМ-8-М, ТГН-2м-М – модифіковані антипіренами кінцеві карбонізовані (УТМ-8) та графітовані (ТГН-2м) вуглецеві матеріали. ЧКВ УТ-4 та КВ УТМ-8 не піддавали (н/в) або піддавали (в) спеціальній відмивці для видалення з поверхні волокон золи та продуктів карбонізації, шляхом промивки дистильованою водою за 293-373 К та 20 % NaOH і 20 % HCl за 293 К.

За обома схемами отримані частинно-карбонізовані (УТ-4; ТГН-Т450), карбонізовані (УТМ-8; ТГН-Т850; ТГН-Т1200; ТГН-Т1350; ТГН-Т1600), квазіграфітовані (ТГН-Т1800; ТГН-Т1900), графітовані (ТГН-2м; ТГН-Т2000; ТГН-Т2300; ТГН-Т2400) [всі волокна типу LM – низькомодульні (низькопружні)]. Для порівняння властивостей цих волокон досліджували також низку ВВМ: на основі ГЦ, ПАН, кополімеру ПАН+ГЦ, нафтового пеку (НП) з $T_k=1023-2863$ К, типу низькомодульні – LM; низькоміцні – LT; низькоміцні-низькопружні – LM-LT; середньої міцності – MT, високомодульні – НМ, високоміцні – НТ, високомодульні-високоміцні – НМ-НТ; без покриття у вихідному стані, чи з покриттям: 12 % піровуглецем (ПВ); 14% пірографітом (ПГ); 0,2-0,3 % SiC, 0,8-4 % ZrC, з вкоріненням FeCl₂ та FeCl₃, C_xF_y (10 % F), Na₂B₄O₇·10H₂O + (NH₄)₂HPO₄ тощо з наступною термообробкою та хімічною активацією чи хімічною металізацією, при цьому використали ВВМ – різної текстильної форми.

2. Дисперсії вуглецевого волокна отримували за ХМА-технологією модифікаційної механічної активації: **а) для попереднього подрібнення ВВМ** (грубий помел) застосовували модифіковану молоткову дробарку 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 гнав повітря через ґратки. Діаметр робочих органів з молотками дробарки становив 0,48 м, число обертів – 2700 за хвилину, що визначало частоту обертання 45 с⁻¹ та максимальну лінійну швидкість 67 м/с. Дробарка КДУ 2,0 забезпечувала тонину помелу волокон 2-20 мм; **б) для більш тонкого подрібнення волокон** та їх хемо-механічної активації використали млинок МРП-1 з подовими ножами, які оберталися за 7000 обертів за хвилину, діаметр ножів 0,205 м, частота обер-

тання $116,67 \text{ с}^{-1} \approx 117 \text{ с}^{-1}$, максимальна лінійна швидкість $75,14 \text{ м/с}$. Після подрібнення волокна, мали широкий розподіл за довжинами від 20 до 2500 мкм з основною широкою фракцією 50-200 мкм та вузькою фракцією 160-150 мкм (рис. 2.1); **в) високоенергетична механічна активація** – у дисмембраторі (ДМБ) Д-160 фірми «Alpine» (ФРН) ($n=2000-22500 \text{ об./хв.}$, $v_{\max}=25,1-188,4 \text{ м/с}$, масова швидкість за 1 цикл – $Q=8-30 \text{ кг/год.}$, число циклів $N=1-2$) або дезінтеграторі (ДІГ) ДІГ-15 ($n=2000 \text{ об./хв.}$, $v_{\max}=334,9 \text{ м/с}$, $Q=10 \text{ кг/год.}$, $N=2$).

3. Для вирішення завдання лінійного аналізу високодисперсних волокон, отриманих за ХМА-технологією шляхом високообертового дроблення вихідних ВВМ та ВВ в МРП-1, ДМБ і ДІГ, використовували автоматичний аналізатор зображень мікрооб'єктів «Морфоквант» із обчислювальною машиною ЕС-5060. Аналізатор був налагоджений на максимальну кількість кроків 512, мінімальний крок 0,2 мкм, діапазон кроків під час сканування 512×512 та на кількість різних ступенів тонів 128. При цьому відносна похибка вимірювання лінійних розмірів волокон становила 0,2 %. Програма забезпечувала аналіз 250 частинок за одну пробу (кількість проб 20-25), всього визначено 5000-6250 розмірів частинок (довжин волокон) одного варіанту вуглецевого волокна.

У результаті технологічних операцій отримали волокна, що мали, наприклад, для волокна УТМ-8, об'ємний (масовий) розподіл Вейбулла (рис. 2.1а) або гамма розподіл (рис. 2.1б) за довжинами після подрібнення довгих (3-15 мм) волокон у млинку МРП-1 протягом: 1 – 3; 2 – 5; 3 – 8; 4 – 10; 5 – 15; 6 – 20; 7 – 30 хв. На рис. 2.1 позначено: l – довжина волокна; $P_1(l)$ – щільність ймовірностей об'ємного (масового) розподілу Вейбулла вуглецевих волокон за довжинами:

$$P_1(l) = \frac{l}{E_1(l)} \varphi_1(l) = \frac{\delta}{\alpha} \frac{1}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right)} \left(\frac{l}{\alpha}\right)^\delta \exp\left[-\left(\frac{l}{\alpha}\right)^\delta\right], l \geq 0, \quad (2.3)$$

з математичним сподіванням:

$$M_1(l) = \frac{\alpha \cdot \Gamma\left(1 + \frac{2}{\delta}\right)}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right)} = \frac{2\alpha \cdot \Gamma\left(\frac{2}{\delta}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{\delta}\right)}; \quad (2.4)$$

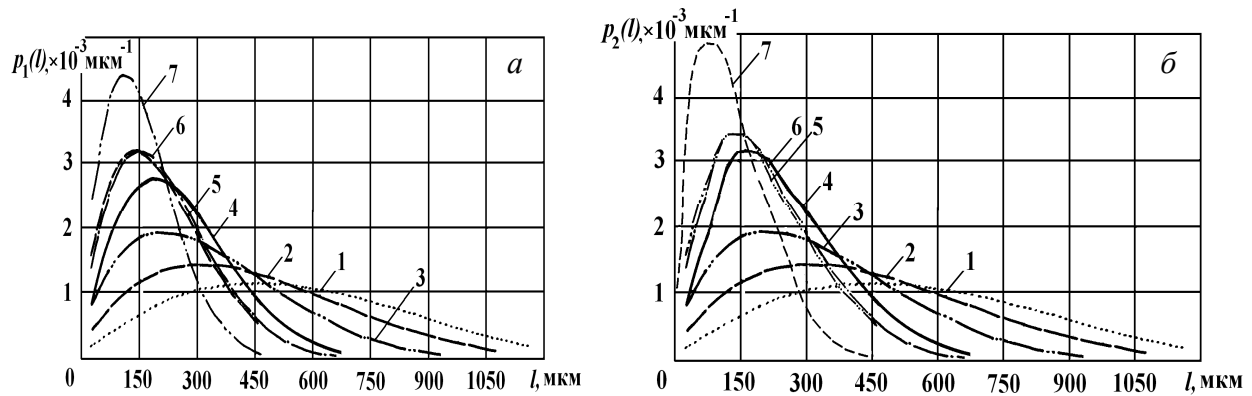


Рис. 2.1. Об'ємний розподіл за законом Вейбулла (а) та розподіл за гамма-законом (б) карбонізованого волокна УТМ-8 за довжинами (l) під час подрібнення вихідних (після КДУ-2,0 «Українка») волокон у млинку МРП-1 протягом (хв.): 1 – 3; 2 – 5; 3 – 8; 4 – 10; 5 – 15; 6 – 20; 7 – 30 хв [31, 34].

та дисперсією:

$$D_1(l) = \left[\frac{\alpha}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right)} \right]^2 \left\{ \Gamma\left(1 + \frac{3}{\delta}\right) \Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right) - \left[\Gamma\left(1 + \frac{2}{\delta}\right) \right]^2 \right\}; \quad (2.5)$$

де α , δ – параметри розподілу Вейбулла,

$\varphi_1(l)$ – щільність ймовірностей числового розподілу Вейбулла вуглецевих волокон за довжинами:

$$\varphi_1(l) = \frac{\delta}{\alpha} \left(\frac{l}{\alpha} \right)^{\delta-1} \exp\left[-\left(\frac{l}{\alpha} \right)^\delta \right], l \geq 0, \quad (2.6)$$

з математичним сподіванням:

$$E_1(l) = \alpha \Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right); \quad (2.7)$$

та дисперсією:

$$\sigma_1^2(l) = \alpha^2 \left\{ \Gamma\left(1 + \frac{2}{\delta}\right) - \left[\Gamma\left(1 + \frac{1}{\delta}\right) \right]^2 \right\}; \quad (2.8)$$

гамма функція Ейлера [3]:

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} \exp(-t) \cdot t^{x-1} dt; \quad (2.9)$$

$P_2(l)$ – щільність ймовірностей об'ємного (масового) гамма-розподілу вуглецевих волокон за довжинами:

$$P_2(l) = \frac{l}{E_2(l)} \varphi_2(l) = \frac{\lambda^{\theta+1}}{\Gamma(\theta+1)} l^\theta \exp(-\lambda l), l \geq 0, \quad (2.10)$$

з математичним сподіванням:

$$M_2(l) = E_2(l) + \frac{1}{\lambda} = \frac{\theta+1}{\lambda}; \quad (2.11)$$

та дисперсією:

$$D_2(l) = \sigma_2^2(l) + \frac{1}{\lambda^2} = \frac{\theta+1}{\lambda^2}; \quad (2.12)$$

λ, θ – параметри гамма-розподілу;

$\varphi_2(l)$ – щільність ймовірностей числового гамма-розподілу вуглецевих волокон за довжинами:

$$\varphi_2(l) = \frac{\lambda^\theta}{\Gamma(\theta)} l^{\theta-1} \exp(-\lambda l) = \frac{\theta+1}{\lambda}, l \geq 0, \quad (2.13)$$

з математичним сподіванням:

$$E_2(l) = \frac{\theta}{\lambda}; \quad (2.14)$$

та дисперсією:

$$\sigma_2^2(l) = \frac{\theta}{\lambda^2}; \quad (2.15)$$

Для усереднення емпіричних даних розподілу волокон за довжинами під час технологічних операцій будемо користуватися цими законами, перевіряючи відповідність емпіричного розподілу теоретичному за критеріями хі-квадрат Пірсона та омега-квадрат [43-45].

4. У композит на основі полімерних порошків ПТФЕ, АПА тощо ввели вихідні високодисперсні вуглецеві волокна, що отримані за ХМА-технологією, які мали гамма-розподіл за довжинами $\lambda=0,002-0,04$ мкм⁻¹, $\theta=0,5-2,5$, щільність ймовірностей розподілу $P_2(l)=(0,2-6,0) \cdot 10^{-3}$ мкм⁻¹ при наборі довжин $l=0-3500$ мкм з основною фракцією $l=20-200$ мкм, а після змішування з порошком полімеру в МРП-1 ці волокна також мали об'ємний (масовий) розподіл за довжинами за гамма законом в композиції з параметрами $\lambda=0,005-0,045$ мкм⁻¹, $\theta=1,0-2,55$, $P_2(l)=(0,2-6,0) \cdot 10^{-3}$ мкм⁻¹. При цьому об'ємний (масовий) гамма-розподіл за довжинами волокон в композиції залежить від технології змішування композиції. На рис. 2.2 приведений об'ємний (масовий)

гамма-розподіл за довжинами карбонізованого вуглецевого волокна УТМ-8 в композиції з порошком ПТФЕ+20 % УТМ-8 (вихідні волокна 3-15 мм), після 3-30 хв. змішування в МРП-1 (а) та після 5 хв. змішування порошку ПТФЕ з КВ УТМ-8, які попередньо 3-30 хв. були подрібнені в МРП-1 (б).

Для порошоків композицій волокон з полімерами додатково (з метою контролю) досліджували розміри частинок на оптичному мікроскопі з рухомих моноклем з поділками 0,5 мкм. Величина відносної квадратичної помилки під час обчислення частинок, що обумовлена випадковим розподілом їх в просторі, дорівнювала:

$$\delta' = \frac{1}{\sqrt{N}} \cdot 100\% , \quad (2.16)$$

де $N=5000-6250$ – загальна кількість підрахованих частинок.

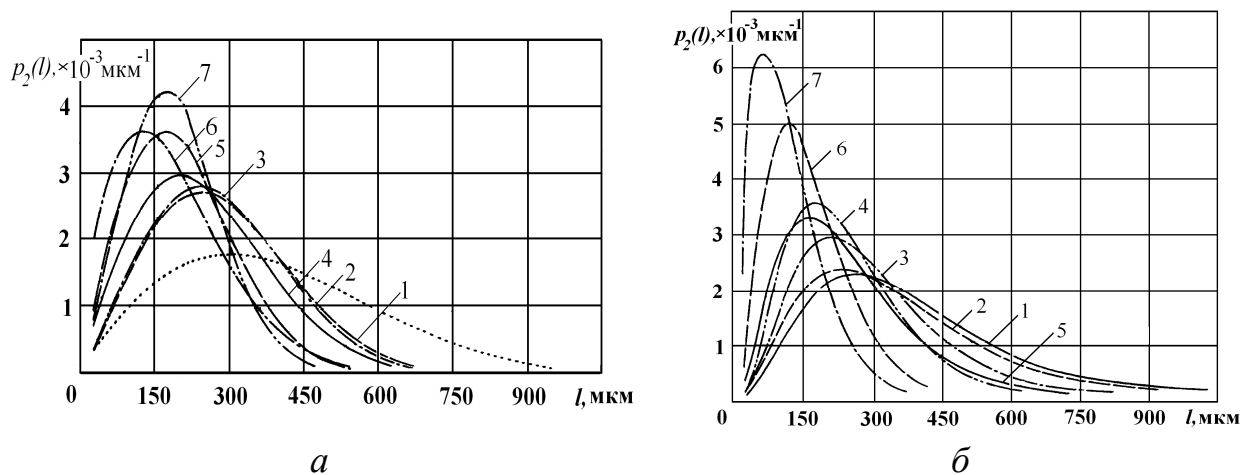


Рис. 2.2. Об'ємний (масовий) гамма-розподіл ВВ УТМ-8 за довжинами після змішування порошку ПТФЕ+20% довгих (3–15 мм) волокон, у млину МРП-1 протягом (хв.): 1 – 3; 2 – 5; 3 – 8; 4 – 10; 5 – 15; 6 – 20; 7 – 30 (а) та після 5 хв. змішування твердої колоїдної системи в МРП-1 з попередньо подрібненими (перед змішуванням) волокнами УТМ-8 в МРП-1 (б) протягом (хв.): 1 – 3; 2 – 5; 3 – 8; 4 – 10; 5 – 15; 6 – 20; 7 – 30.

2.2. Методи та методики досліджень

1. Завдання дослідження поверхонь КВ та композитів на їх основі вирішували полярографічним та УФ методами досліджень водяних і спиртоводяних витяжок, рН-метрією та кислотно-лужним потенціометричним титруванням водяних, кислотних і лужних витяжок. Перед аналізом пробу з ВВ переводили

у розчин м'якими реагентами (вода, розведені розчини кислот і лугів), щоб запобігти руйнуванню волокон. А також якісним аналізом, термографічним і термогравіметричним аналізами, термічною та енерго-мас-спектроскопією, електронною мікроскопією, рентгеноструктурним аналізом, X-променевим аналізом, електрофізичним та механо-фізичним методами, трибометрією, математичним та фізичним моделюванням тощо.

2. Полярографічний аналіз. Зйомка полярограм витяжок із вуглецевих волокон проведена на приладі hv-1 у максимально можливому для даного фону діапазоні потенціалів на фоні: NH_4OH (1M) + NH_4Cl (1M); LiClO_4 (1M); 50% водний розчин $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + LiClO_4 (0,5M).

3. УФ-спектроскопія. УФ-спектри водяних і спиртоводяних витяжок вуглецевих волокон вивчали на приладі СФ-16 в інтервалі довжин хвиль 195-650 нм.

4. рН-метричний аналіз проводили з метою вивчення зміни кислих і лужних продуктів, які можна виділити з вуглецевих волокон, при термомеханічній 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 бідистильованій воді за 290-353 К (модуль ванни 22-150).

5. Потенціометричні криві водяних витяжок вуглецевих волокон знімали титруванням 0,02 н NaOH та 0,02 н HCl.

6. Термічний мас-спектральний аналіз. Аналіз ВВ проводили для виявлення інтенсивності газовиділення, розподілу інтенсивностей молекулярних йонів у спектрі та зміни співвідношення інтенсивностей (J_i) піків, що відповідають масовим числам 28/44 (CO/CO_2), від температури випробувань та температури кінцевої термообробки вуглецевих волокон. Зйомку мас-спектрів здійснювали на модифікованих спектрометрах МХ-7301 та МХ-7303 зі спеціально розробленою вакуум-комутаційною системою напуску газів. Модифікована вакуумна система мас-спектрометрів МХ 7301 та МХ 7303 складалася з механічних, дифузійних, йонно-сорбційних pomp; аргонових ($T_{\text{кип}}=87,3$ К), азотних ($T_{\text{кип}}=77,4$ К) і водневих ($T_{\text{кип}}=20,4$ К) та x, y, z – цеолітових пасток та системи вентилів трьох ступенів: механічної форвакуумної помпи, низки азот-

них пасток та пароструменевої помпи; механічної форвакуумної помпи, низки азотних та х, у, z – цеолітових пасток та турбомолекулярної помпи; механічної форвакуумної помпи аргонових, азотних (в деяких експериментах – водневих) та х, у, z – цеолітових пасток, турбомолекулярних та йоногетерних помп. х, у, z – цеоліти мали загальну хімічну формулу: $Me_{x/n}[Al_xSi_yO_{2(x+y)}] \cdot z H_2O$, де Me – метал; n – ступінь окиснення металу; x – число атомів Al; у – число атомів Si; z – число молекул зв'язаної води. х, у, z – цеоліти, що відіграють роль адсорбентів молекулярних сит та селективних йонообмінників, використовували у стані до і після тривалого нагріву для видалення з порожнин цеоліту (вхідні розміри каналів 0,3-1,0 нм) вільної, фізично-сорбованої та хімічно зв'язаної води.

Діапазон вимірювань за масовими числами складав 1-400; здатність до розв'язання на рівні 50% від інтенсивності ліній мас-спектра 1 а.о.м.; чутливість за аргонном – не менше $1 \cdot 10^{-3}$ А/Па; межа чутливості за аргонном – не більше $1 \cdot 10^{-8}$ Па; накладання показань під час запису мас-спектра не більше $\pm 2,5\%$; похибка індикації масового числа у діапазоні масових чисел від 1 до 200 не більше ± 5 а.о.м., енергія йонізуючих електронів 100 еВ; швидкість електрона $5,9 \cdot 10^6$ м/с; час взаємодії електрона з молекулою складав $4 \cdot 10^{-17}$ с. Модифікований спектрометр МХ-7303 дозволяв знімати спектри без мас 1 (H^+) і 2 (H_2^+). Спектри знімали в діапазоні температур $T = 293-1273$ К. Температуру визначали термопарою ХК, контроль тиску в проміжному об'ємі вимірювали манометром МАС-33, напуском газів для калібровки визначали коефіцієнт чутливості мас-спектрометра. Для дослідів використовували наважки ВВ масою 5-62 мг (переважно 5-15 мг), що дозволяло отримати порівнювані та надійні результати. Наважку зважували на електронних і аналітичних терезах АДВ-200А з точністю $\pm 0,1$ мг.

Реєстрація й обробка мас-спектрів проводилася з використанням системи обробки даних Д-50 на базі ЕОМ „Нова 2110”. Результати досліджень представляли такими залежностями:

$$(J_i / J_0)_{T_j} = f(m/e); \quad (2.17)$$

$$\lg(J_i / J_0)_{T_j} = f(m/e); \quad (2.18)$$

$$(J_i / J_{\max})_{T_j} = f(m/e); \quad (2.19)$$

$$\xi = \frac{J(28)}{J(44)} = \frac{J(\text{CO}^+)}{J(\text{CO}_2^+)} = f(T_j); \quad (2.20)$$

$$\sum_{i=1}^n (J_i / J_0)_{T_j} = f(T_j), \quad (2.21)$$

$$\sum_{j=1}^n (J_j / J_0)_{m/e} = f(m/e), \quad (2.22)$$

де T_j – j -та температура випробувань [K];

m/e – масове число молекулярного йона;

J_i/J_0 – інтенсивність i -поліізотопного піка молекулярних йонів [в.о.];

J_{\max}/J_0 – максимальний пік інтенсивності молекулярного йона [в.о.] у спектрі за певною температурою випробувань T_j ;

ξ – співвідношення інтенсивностей піків молекулярних йонів мас $m/e=18$ та 44, (CO^+ та CO_2^+);

$\sum_{i=1}^n (J_i / J_0)_{T_j}$ – сума інтенсивностей піків всіх за m/e масових чисел молекулярних йонів спектру за T_j -тою певною температурою випробувань;

$\sum_{j=1}^n (J_j / J_0)_{m/e}$ – сума інтенсивностей піків i -го молекулярного йона за всіма T_j температурами випробувань;

$J_i/J_{\max}[\%]$ – інтенсивність піка i -го молекулярного йона у спектрі відносно піка максимальної інтенсивності йона.

Носіями зразків були корундований тигель і кварцова колба, які очищалися від залишків попереднього зразка абразивним папером, вайт-спиритом та етиловим спиртом. Обезгажування колби з тиглем проводили протягом 1 год. за 973-1273 К та за заданої температури випробувань. Зразок у тиглі, після приєднання до проміжного об'єму, витримували 10 хв. за заданої температури випробувань, відкривали натікач і записували мас-спектр газових компонентів, які були виділені із зразка.

За допомогою системи pomp, пасток, вентилів та прогріву за 1073-1273 К у камері для аналізу досягали вакууму: під час відсутності натікання газів – $1 \cdot 10^{-9}$ – $1 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст. за 293-1273 К відповідно, під час натікання газів – $2,2 \cdot 10^{-7}$ –

$2,0 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. під час зміни температури випробувань від 373 до 1273 К відповідно. Наприклад, під час натікання газу від зразка карбонізованого волокна УТМ-8 – від $4 \cdot 10^{-8}$ до $2 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст., а для зразка мідненого волокна УТМ-8 [Cu+Cu₂O] – від $7 \cdot 10^{-9}$ до $2 \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст. під час зміни температури випробувань від 393 до 1073 К відповідно.

Для кожної температури випробувань знімали залишковий спектр (фон камери аналізатора), інтенсивність піків якого складала 0,2-14,7% від інтенсивності піків спектру зразка за відповідними масовими числами (табл. 2.1). Наприклад, дослідження фону камери за 373 та 1073 К та мас-спектра графітового високомодульного волокна ЛУ-2 на основі ПАН-волокна (наважка 20 мг), яке термооброблене за $T_k=2673$ К в N₂ після випробувань за 373 та 1073 К, показало, що піки залишкового спектру за інтенсивністю від лінії зразка ЛУ-2 становили: 1,3-10,2% та 0,2-14,7% за температурами випробувань 373 та 1073 К, відповідно з масовими числами 14, 17, 18, 28, 32 (за 373 К) та 2, 12, 15, 16, 17, 18, 28, 29, 32, 44, 52, 78, 90 (за 1073 К) (табл. 2.1).

Таблиця 2.1

Залишковий спектр у камері аналізатора мас-спектрометра МХ-7301 (перед випробуванням) у порівнянні зі спектром зразка – графітового волокна ЛУ-2

Масове число	Інтенсивність піків, % спектру залишкового фону від спектру зразка ГВ ЛУ-2 за температури:	
	373 К	1073 К
2	–	1,0
12	–	5,6
14	5,7	–
15	–	1,6
16	–	3,7
17	1,3	9,4
18	2,5	4,2
28	10,2	10,3
29	–	6,7
32	2,5	4,9
44	–	14,7
52	–	0,5
78	–	0,2
90	–	2,8

Залишковий спектр перед зйомкою спектра зразків складався з масових чисел: [УТМ-8 (невідмите): 1, 2, 12 – 18, 26, 27, 28, 32, 44]; [УТМ-8 (відмите): 1, 2, 12 – 18, 26, 27, 28, 44]; {УТМ-8 з Пк [Cu⁰+Cu₂O]: 1, 2, 12 – 18, 28, 32, 44}. Фон камери за залишковим газовиділенням за температури 1073 К за інтенсивностями піків основних масових чисел (1, 2, 12, 14, 16, 17, 18, 28, 44) складав перед зйомкою спектрів зразків: УТМ-8-1 (невідмите): 0,04 – 1,04%; УТМ-8 (відмите) 0,38 – 10%; УТМ-8 з Пк [Cu⁰+Cu₂O]: 2,33 – 10% від інтенсивності піків відповідних зразків під час випробувань. Спектри залишкового газу в камері-аналізаторі (спектр фону камери) мас-спектрометра знімався перед кожним випробуванням напуску газу із зразка за певною T_j температурою.

Віднесення масових чисел мас-спектрів до молекулярних йонів під час досліджень ВВ приведені у табл. 2.2. Результати на термічній мас-спектрограмі представлені у вигляді рискованої діаграми інтенсивностей піків (J_i/J_0) [в.о.] від масового числа (m/e) за певної T_j температури.

7. Енерго-мас-спектральний аналіз. Енерго-мас-спектри зразків ВВ знімали на приладі ЕМАЛ-2, який мав: розв'язальну здатність 2000; діапазон вимірювання за масовими числами 1-500; частоту разової та неперервної роботи джерела йонів 25 Гц; локальність плями лазерного опромінення – до 50 мкм; густину потоку лазерного випромінювання – $2 \cdot 10^4$ ГВт/м². За такою густиною потоку випромінювання енергія, яка внесена лазерним імпульсом на поверхню твердої речовини – вуглецевого волокна, викликала на ній миттєве безфракційне випаровування і повну йонізацію речовини.

Результати на енерго-мас-спектрограмі представлені у вигляді рискованої діаграми інтенсивностей піків молекулярних йонів ($J[A]$) від масового числа (m/e) за певної T_j температури.

8. 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 термогравіометричний 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. в середовищі сухого або вологого повітря, O_2 , N_2 , He. Швидкість подання газу становила ~ 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. протягом $\sim 3,15$ 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 протягом 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 термогравіометричного аналізу). У разі проведення лише термогравіометричного 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 чохлах із кварцового скла товщиною 0,2 мм, щоби виключити контакт матеріалу термопари із аналізуючою речовиною.

9. Рентгеноструктурний аналіз. Рентгенограми знімали на установці УРС-60 у Cr – нефільтрованому K_α – випромінюванні ($\lambda=0,229092$ нм) методом Дебая Шеррера в камері РКД (діаметр камери 57,3 мм).

10. Електронні мікроскопічні дослідження. Поверхні полімерних композитних зразків тертя, металевих спряжених поверхонь і карбонових волокон досліджували на растровому електронному мікроскопі РЕМ-200 із здатністю до розв'язання об'єкту 10-50 нм та збільшенням від 20 до 26000. Збільшення змінювали ступенями з компенсацією під час зміни прискорюючої напруги і цифровій реєстрації. Поверхні зразків знімали у звичайному режимі та з використанням «у-модуляції». Рівень «у-модуляції» підбирали візуально за знімальним об'єктом (при необхідності навмисно збільшували рівень «у-модуляції» для виявлення ефекту на межі розділу фаз). Поверхня зразка перед зйомкою ретельно очищалася розчином хромпіка та 96%-вим 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 з поверхні таких зразків, їх покривали шаром Au^0 товщиною 10-12 нм. Термічне напилення Au^0 проводили за допомогою вакуумного універсального приладу ВУП-4.

Віднесення масових чисел мас-спектрів до молекулярних йонів під час досліджень вуглецевих волокон та інших карбоновмісних матеріалів

Масові числа	Віднесення	Масові числа	Віднесення
1	H^+	49	$(C_4H)^+$, $(CO_2)^+$
2	H_2^+	51	$(C_4H_3)^+$
12	C^+	52	$((CH)_4)^+$
13	C^+ , N^+	53	$(C_4H_5)^+$
14	C^+ , $(CH_2)^+$, N^+	54	$(C_4H_6)^+$
15	$(CH_3)^+$, N^+ , C^+	55	$(C_4H_7)^+$
16	$(CH_4)^+$, O^+	56	$((CO)_2)^+$, $(C_4H_8)^+$, $(C_3H_4O)^+$
17	$(H_2O)^+$, $(CH_4)^+$, O^+	57	$(C_4H_9)^+$
18	$(H_2O)^+$, O^+ , $(CH_4)^+$	58	$(C_4H_{10})^+$, $(C(OH))_2^+$, $(C_2H_5COH)^+$
19	$(H_2O)^+$	59	$(C_4H_{10})^+$, $(C_2O_2H_3)^+$, $(C(H_2O))_2^+$, $(C_3H_7O)^+$
20	$(H_2O)^+$	60	$(C_3H_7OH)^+$, $(C(H_2O)_2)^+$, $((CO)_2H_3)^+$
25	$(C_2H)^+$	64	$(C_4O)^+$
26	$((CH)_2)^+$, $(CO)^+$	68	$(C_3(O_2))^+$
27	$(CO)^+$, $(N_2)^+$, $(C_2H_3)^+$	69	$(C_3O_2)^+$
28	$(CO)^+$, $(N_2)^+$, $((CH_2)_2)^+$	72	$(C_3H_7CHO)^+$, $(C_2(O)_3)^+$
29	$(CO)^+$, $(N_2)^+$, $((CH_2)_2)^+$, $(C(OH))^+$	74	$(C_4H_9OH)^+$
30	$(CO)^+$, $(N_2)^+$	76	$(C_6H_4)^+$
31	$(CO)^+$	78	$(C_6H_6)^+$
32	$(O_2)^+$, $(CH_3OH)^+$, $(CO)^+$	79	$((C_2O)_2)^+$
36	$(C_3H)^+$	80	$((C_2O)_2)^+$
37	$(C_3H)^+$	84	$((CO)_3)^+$
38	$(C_3H_2)^+$	86	$(C_4H_9CHO)^+$
39	$(C_3H_3)^+$	87	$((CO)_2)^+$
40	$(C_3H_4)^+$, $(C_2O)^+$, Ar^+	88	$((CO)_2)^+$, $(C_5H_{11}OH)^+$
42	$((CH_2)_3)^+$, $(C_2(H_2O))^+$, $(C_2(OH))^+$, $(C_3H_6)^+$	92	$(C_5O_2)^+$
43	$(C_3H_7)^+$	94	$(C_6H_5OH)^+$
44	$(CO_2)^+$, $(C_3H_8)^+$	99	$(C_3O_4)^+$
45	$(CO_2)^+$, $(CO_2H)^+$	100	$(C_3O_4)^+$
46	$(C_2H_5OH)^+$, $(HCOOH)^+$, $(CO_2)^+$	132	$((CO)_2)_3^+$
47	$(CO_2)^+$	136	$((C_3O_2)_2)^+$
48	$(CO_2)^+$		

Для дослідження поверхонь тертя і карбонових волокон у мікроскопі на просвічування зразки отримували шляхом зрізу на ультрамікротомі УМТП-4. Зрізи відловлювали за допомогою електронномікроскопічних сіточок. Зрізи виконували скляними та алмазними зрізувачами при подачі 0,01-0,012 мкм і лінійній швидкості різання 1,5-2 мкм/с. Під час дослідження м'яких матеріалів, порошків та карбонових волокон формувався жорсткий блок на основі сти-ракрилу Ш. Блоку надавали форму правильної чотиригранної зрізаної піраміди (у меншій основі із стороною 0,2-0,3 мм знаходився дослідний об'єкт). У зв'язку

з тим, що зрізи мали неоднакову товщину, вивчали лише зовнішню крайку волокна. Це дозволило дослідити анізотропну шорсткість поверхні волокна за заданими напрямками зрізів.

11. X-променеви́й аналіз. Для проведення фазового аналізу зразків ВВ та плівок і порошків, 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 $\text{Cr } k_{\alpha}$ -, $\text{Fe } k_{\alpha}$ -випромінювання; селективно-поглинаючий ніколевий фільтр товщиною 20 мкм. Реєстрація спектрів проводилася в інтервалі подвійних 2θ -кутів від $4...^{\circ}$ до $100...^{\circ}$ з кроком $0,02...^{\circ}$. 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 $0,02...^{\circ}$ 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) характеризуються: 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:

$$L_c = \frac{0,9\lambda}{d_{002} \cdot \cos \varphi}; \quad (2.23)$$

$$L_a = \frac{1,8\lambda}{d_{hkl} \cdot \cos \varphi}, \quad (2.24)$$

де $d_{hkl}=d_{100}, d_{101}, d_{110}$;

λ – довжина хвилі X-променевого 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 поряд-

ків, 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 є зрозумілим, оскільки 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).

12. Електрофізичні дослідження. Вимірювання діелектричної проникності та тангенса кута діелектричних втрат зразків полімерних композитів, які містили ВВ, проводили на приладі “Міст змінного струму” Р-5010 за робочої частоти вимірювань 1000 Гц. Електричний опір вимірювали, з’єднуючи комірку з приладом “Тероометр–ГО-2А” та ПН-4-1044. Зразок матеріалу полімерного композиту розміром 40x40x10 мм або 40x40x2 мм розміщували у комірці та стискували між електродами. Діелектричну проникність визначали за відношенням до повітря. З цією метою використали відношення ємності комірки із зразком до порожньої (повітря). Прогрівання зразків у термостаті становило 30-45 хв.

13. Механофізичні дослідження. Вивчали залежність тангенса кута механічних втрат ПТФЕ від вмісту ВВ і температури. Динамічний модуль пружності (E^*) і тангенс кута механічних втрат ($\text{tg}\delta^*$) зразків одержаного композиційного матеріалу вимірювали резонансним методом на приладі “язикового типу” [17] у проміжку температур 293-423 К (температуру підтримували в межах $\pm 0,3$ К).

14. Трибологічні дослідження ВВ вивчали під час знаходження волокон у вільному стані в дисперсії та у зв’язаному стані – після введення у полімерну матрицю.

14.1. Моделювання фрикційного контакту. За [10] складний напружений стан фрикційного контакту можна моделювати в кульовому млинку (КМ) під час переміщення та удару кульок, при цьому в контакті шорстких поверхонь кульок спостерігаються всі види деформацій і напружень (стиск, розтяг, зсув,

ковзання, кручення, зріз, удар тощо), які властиві фрикційному шорсткому контакту твердих тіл під час ковзання. Вуглецеві волокна, які попередньо 2-30 хв. були подрібнені в МРП-1 (7000 об./хв.) до насипної маси $40-160 \text{ кг/м}^3$, завантажували у стані дисперсії ВВ у камеру кульового млинка, робоча частина якої була виконана об'ємом $92,66 \text{ см}^3$ зі сталі 45 (HRC 45-48) внутрішнім 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 (HRC 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 – 5-2050 год., газове середовище – вологе повітря, O_2 , CO_2 (сухий), N_2 . Визначали абразивність ВВ, яка впливала на зношування металевого контртіла щодо сталі ШХ-15 та фізико-хімію волокон, які піддані додатковій хемо-механічній активації в КМ. Знос кульок вимірювали за зміною маси на аналітичних терезах АДВ-200А з точністю $\pm 0,1 \text{ мг}$, визначаючи за зміною маси об'ємний знос кульок відносно їх поверхні Δq [$\text{мм}^3/\text{м}^2$] та інтенсивність об'ємного зношування I [$\text{мм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год.})$].

14.2. Трибологічні властивості високодисперсних вуглецевих волокон, отриманих за ХМА-технологією, вивчали у композиті з полімерною матрицею. Антифрикційні та зносостійкі властивості полімерних композитів досліджували на трибометрі ХТІ-72, робоча частина якого складалася із шпінделя, на кінці якого була вкручена верхня головка із запресованою кулькою із сталі ШХ-15 діаметром 12,7 мм. Остання з трьох незакріпленими кульками із сталі ШХ-15 діаметром 12,7 мм, які знаходилися у нижньому стакані, складали піраміду через яку передавалося навантаження на державку та зразки для дослідження. Температура контртіла визначалася термопарою ХК – на відстані 0,05-1,5 мм від поверхні тертя і величина ЕРС. від термопари записувалася на стрічку потенціометра ЕПП-09 або КСП-4. Коефіцієнт тертя розраховувався за вимірними моментами тертя та нормальним навантаженням на зразки. Для вимірювання моменту тертя застосовували комплект тензометричного пристрою, який складався із потенціометрів ЕПП-09, КСП-2, КСП-4, підсилювачів 8АНЧ-7м і УТ-4-1, тензодавачів і тензобалок. Під час отримання термотрибограми вихідні сигнали від тензодавача і термопари надходили на вхід потенціометра

ПДС-21М (вхід по вісі «х» – від 7мВ до 350В та вісі «у» – від 5мВ до 250В), в якому одна шкала була гранульована у значеннях моментів тертя (коефіцієнтів тертя), а друга – у значеннях температури. Абсолютна чутливість вимірювача до моменту тертя 2-3 поділки на 1 Н·м. Діапазон вимірювання сили тертя 0,5-15⁰Н·м. Похибка під час визначення коефіцієнта тертя становила від 0,001 до $\pm 0,025$ при зміні його величини від 0,005 до 1,0, а під час визначення температури $\pm 0,25^{\circ}\text{C}$. Конструкція вузла тертя дозволила вимірювати лінійний знос за висотою зразка або об'ємний знос за діаметром плями зносу без розбирання зразків з державкою і порушення контакту.

Використовували такі види фрикційного контакту:

1. [I] – «площина-площина». Позначення:

[I-1], де I – вид контакту, 1 – форма зразка, що виготовлений із полімерного композиту у вигляді пальчика (циліндру) діаметром $10\pm 0,05$ мм і висотою $15\pm 0,1$ мм, який ковзав площиною торця по площині металевого контртіла;

[I-4] – зразок у вигляді пальчика (циліндру) діаметром $10\pm 0,05$ мм і висотою $15\pm 0,1$ мм з циліндричною кінцівкою діаметром $3\pm 0,05$ мм і висотою $3\pm 0,05$ мм, яка ковзала площиною торця по площині металевого контртіла;

[I-5] – зразок у вигляді паралелепіпеду висотою $15\pm 0,1$ мм та площею $9,4\pm 0,1$ мм на $9\pm 0,1$ мм, поверхнею якою ковзав по площині металевого контртіла.

За цими схемами контакту реалізувався режим малих та середніх питомих навантажень.

2. [II] – «сфера-площина»:

[II-2] – зразок з сферичною кінцівкою (радіус сфери $r_c = 6,35$ мм) пальчика (циліндру), виготовленого з полімерного композиту (діаметром $10\pm 0,05$ мм, висотою $15\pm 0,1$ мм), яка контактувала з плоским металічним контртілом. За цією схемою контакту реалізувався режим надвисоких і високих питомих навантажень у точковому контакті.

3. [III] – «голка на диску»:

[III-3] – зразок у вигляді пальчика (циліндру) діаметром $10\pm 0,05$ мм і висо-

тою $15 \pm 0,1$ мм з конічною кінцівкою з кутом розхилу 60 або $90 \dots^\circ$ (можливий варіант усіченого конуса з діаметром $1-2$ мм), який контактував з плоским металічним контртілом. За цією схемою контакту реалізувався режим надвисоких і високих питомих навантажень у точковому контакті.

4. [IV] – «площина - площина»:

[IV-6] – зразок у вигляді втулки з внутрішнім діаметром $28,5 \pm 0,1$ мм, зовнішнім діаметром $41,0 \pm 0,05$ мм і висотою $22,0 \pm 0,1$ мм, який торцем контактував з плоским металічним контртілом. За цією схемою контакту реалізувались малі та помірно середні питомі навантаження.

5. [V] – «сфера - площина»:

[V-8] – зразок у вигляді втулки з внутрішнім діаметром $28,5 \pm 0,1$ мм, зовнішнім діаметром $41,0 \pm 0,05$ мм і висотою $22,0 \pm 0,1$ мм зі сферичною кінцівкою радіусом $r_c = 6,35$ мм, яка контактувала з плоским металічним контртілом. За цією схемою контакту реалізувався режим тертя надвисоких та високих навантажень у лінійному контакті.

6. [VI] – «площина напівкладки – площина валу»:

[VI-9] – зразок у вигляді напівкладки із внутрішнім радіусом $25,0 \pm 0,1$ мм, зовнішнім радіусом $36 \pm 0,1$ мм та висотою $11 \pm 0,2$ мм і шириною $20 \pm 0,1$ мм з кутом розхилу $90 \dots^\circ$ був притиснутий до металічного валу діаметром $50 \pm 0,1$ мм;

[VI-10] – зразок у вигляді пальчика (циліндру) діаметром $10 \pm 0,05$ мм і висотою $15 \pm 0,1$ мм зі внутрішньою сферичною кінцівкою радіусом $45 \pm 0,1$ мм був притиснутий до металічного валу з діаметром $90 \pm 0,2$ мм.

У цих схемах контакту [VI-9] і [VI-10] реалізувалася фізична модель вальниці з малим і помірним середнім питомим навантаженням.

5. Знос полімерних зразків визначали за зміною їх висоти Δh до та після кожного етапу зношування (шляху тертя), вимірюючи висоту зразка разом із гніздовою головкою, після 1 год. релаксації за кімнатної температури, на вертикальному оптичному мікрометрі з точністю $\pm 0,5$ мкм. За лінійним зносом Δh [мм] розраховували:

- лінійну інтенсивність зношування:

$$I_h = \frac{\Delta h}{S} \left[\frac{\text{мм}}{\text{мм}} \right], \quad (2.25)$$

де Δh – зміна висотних розмірів зразка [мм]; [мкм]; S – шлях тертя [мм]; [м];

- об'ємний знос ΔV [мм³], за яким розраховували об'ємну інтенсивність зношування:

$$I_i = \frac{\Delta V_i}{S} \left[\frac{\text{мм}^3}{\text{м}} \right], \quad (2.26)$$

де S – шлях тертя [м], а потім – об'ємну питому інтенсивність об'ємного зношування:

$$I = \frac{\Delta V_i}{N_i \cdot S} = \frac{\Delta V}{N \cdot S} \left[\frac{\text{мм}^3}{\text{Н} \cdot \text{м}} \right], \quad (2.27)$$

де ΔV_i , ΔV – об'ємний знос [мм³] одного або трьох зразків відповідно; N_i , N – нормальне навантаження [Н] на один (N_i) або три (N) зразки відповідно,

або вимірювали на оптичному мікроскопі з поділками 0,002 мм діаметр плями зносу, за яким розраховували об'єм зносу. Величину об'ємного зносу i , відповідно, об'ємну питому інтенсивність зношування, розраховували також за діаметрами (мм) плями зносу (для схем контакту [II-2] і [V-8]), виміряного на зразках (без розбирання головки) на оптичному мікроскопі з поділками.

Регулювання швидкості ковзання проводили за допомогою двигуна постійного струму від $0,02 \pm 0,005$ до $10 \pm 0,05$ м/с. Постійне навантаження на зразки здійснювалося через систему важелів. Програмоване змінне навантаження здійснювалося за допомогою рейтерної системи важелів типу аналітичних терезів.

Відведення тепла тертя від поверхні контакту здійснювалося за допомогою протічної води через порожнину контртіла. Випробування за підвищеної температури проведено за допомогою нагріву контртіла від подових і бокових нагрівачів. Підвищення температури із заданою швидкістю здійснювалося за допомогою редуктора і ЛАТРа. Наявність кульових опор у верхній головці (кульової піраміди) та нижньої основи (опорної кульової та дворядної самоцентруючої вальниць) дозволило зменшити час припрацювання та рівномірно

розподіляти нормальне навантаження на 3 зразки.

15. Планування експерименту та статистична обробка експериментальних даних. Для планування та аналізу експериментів застосовували математичне моделювання, математичне планування і дисперсійний, кореляційний та регресійний аналізи експерименту та пошуки оптимальних рішень, при цьому прийняття або відкидання нульових чи альтернативних гіпотез проводили за рівнем значущості $\alpha=0,01$ та $\alpha=0,05$ (ймовірністю $P=1-\alpha=0,99$ та $P=0,95$ відповідно) [20, 55-61]. За результатами експериментів розраховували статистичні характеристики вибірових результатів експериментів (середню, дисперсію, середнє квадратичне відхилення, коефіцієнт варіації, довірчі інтервали) за [1-39, 137]. Різко виділені результати перевіряли на належність їх до тієї ж генеральної сукупності, що й решта $(N-1)$ – результатів, за критеріями Ірвіна, Груббса та Романовського. Перевірку підпорядкування вибірового розподілу результатів теоретичному нормальному закону розподілу Гавса здійснювали за критеріями χ^2 -квадрат Пірсона (якщо $N \geq 40-60$) та омега-квадрат (якщо $N < 40-60$). У зв'язку з тим, що число повторних випробувань перевищило 5, а розподіл Стьюдента при цьому був близьким до нормального закону розподілу, довірчі інтервали і гарантовані верхні та нижні межі характеристик визначали за допомогою критерію Стьюдента. Перевірки нульових гіпотез: щодо рівності двох генеральних дисперсій (однорідності двох вибірових дисперсій), яким дані оцінки за вибіровими дисперсіями, здійснювали за критерієм Фішера (F); щодо рівності двох генеральних середніх (однорідності двох вибірових середніх), яким дані оцінки за вибіровими середніми, - здійснювали за критерієм Стьюдента (t); щодо рівності ряду генеральних дисперсій (однорідності ряду вибірових дисперсій) – здійснювали за критеріями Кокрена (G), Фішера (F) та Бартлета (χ^2); щодо рівності ряду математичних сподівань (однорідності ряду вибірових середніх) – здійснювали за критерієм Фішера (F) [1-39].

Кореляційний і регресійний аналізи супроводили плануванням та аналізом експериментів. Використовували рототабельні плани першого і другого порядку, дрібні репліки, симплекс підсумовані плани та D-оптимальних план Хартлі.

Апроксимаційні математичні моделі вибирали із ряду: поліноми n -го порядку, логарифмічні та експоненціальні функції. Адекватність моделей перевіряли за критерієм Фішера, за коефіцієнтами кореляцій та апроксимації R^2 і R [1-39], попередньо розраховували дисперсії адекватності та помилки експерименту. Значущість коефіцієнта кореляцій виявляли за його критичним значенням ($r_{кр}$), критерієм Стюдента (t) та перетворенням Фішера (z) [1-39].

Для аналізу впливу якісних чинників на функцію відгуку використовували плани латинських і греко-латинських квадратів, які суміщали з планами першого і другого порядку для кількісних чинників. Функції відгуку брали у натуральному вигляді або узагальнювали до функції бажаності. Під час пошуку оптимальних рішень застосовували методи симплекс-планування, градієнту, стрімкого сходження.

Досліди кожного плану були рандомізовані у часі за допомогою таблиці випадкових чисел.

Висновки до розділу 2

1. Подано опис технології отримання вуглецевих волокнистих матеріалів за двома схемами та методи добування високодисперсних вуглецевих волокон під час хемо-механічної їх активації, які мали об'ємний (масовий) розподіл Вейбулла або гамма-розподіл у вихідній дисперсії та у композиції з полімером.

2. Детально описані прилади і апарати, методи та методологія досліджень фізико-хімічних та трибологічних властивостей вуглецевих волокон та полімерних композицій на їх основі, зокрема методи фізичного і математичного моделювання планування та аналізу результатів експериментів.

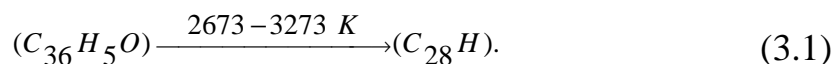
РОЗДІЛ 3

ФІЗИКО-ХІМІЯ ПОВЕРХОНЬ КАРБОНІЗОВАНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКОН, ОТРИМАНИХ ЗА ХЕМО-МЕХАНО- АКТИВАЦІЙНОЮ ТЕХНОЛОГІЄЮ

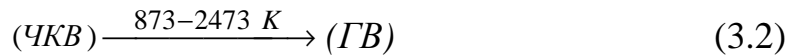
1. Як було приведено у розділі 1, процес отримання ВВ із гідратцелюлозних (ГЦ) органічних волокон має три стадії: піроліз, карбонізацію, графітизацію [15, 17, 22, 36, 110-112]. Під час процесу піролізу відбуваються три основні види хімічних реакцій: дегідратація, деполімеризація і більш глибока деструкція целюлози [352]. Термічну обробку на ранніх стадіях піролізу проводять в умовах, за якими переважно проходить дегідратація целюлози. Це досягається попереднім просочуванням її антипіренами, зокрема застосовують суміш $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Видалення поверхневих проміжних сполук та золи здійснюють після частинної карбонізації.

2. На стадії піролізу за 573-873 К проходять основні хімічні реакції, відбуваються найбільші втрати маси гідратцелюлози та утворення вуглецевого залишку, що містить до 60-72% карбону [294-295]. Карбонізацію проводять за температури 623-873 К, за якими, поряд із деструкцією гідратцелюлози, відбуваються реакції поліконденсації і рекомбінації, що приводить до зародження карбонового «кістяку» [75]. Ароматизація карбону проходить інтенсивно за температури понад 773-873 К з утворенням первинних низькоупорядкованих турбостратних структур [75]. Перехідні форми карбону, що утворилися за 623-723 К, визначають структуру та властивості карбонізованих та графітованих волокон із середніми та високоупорядкованими турбостратними структурами за більш високих температур ТТО.

3. Під час термічного впливу відбуваються фізико-хімічні перетворення частинно-карбонізованих волокон у карбонізовані, квазіграфітовані та графітовані за схемою [4]:

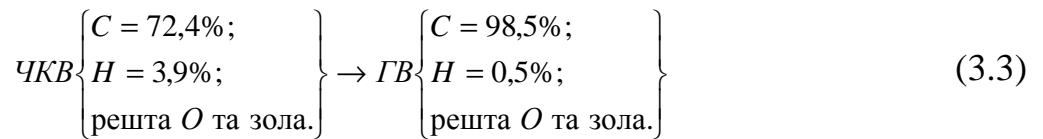


Процеси перетворення ЧКВ у ГВ під час нагріву волокна на основі ГЦ у печі зі швидкістю 30 ± 5 К/хв. у середовищі Ar від 873 до 2473 К привело до таких змін у складі вуглецевого волокна [4]:

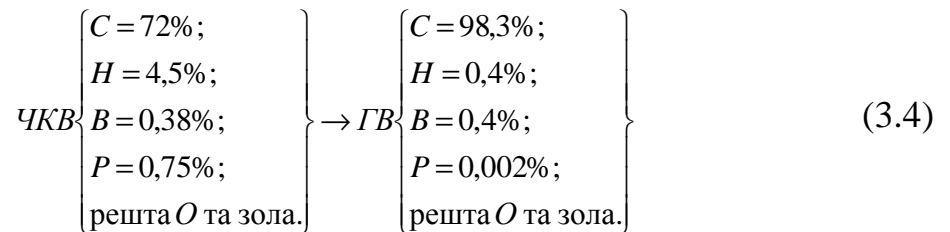


За участю проміжних стадій:

а) без обробки волокон сполуками В і Р на стадії частинної карбонізації за 623-723 К:



б) з обробкою волокон сполуками В і Р на стадії частинної карбонізації за 623-723 К:



4. При цьому, суттєво, що саме на стадії карбонізації від 873 до 1973 К спостерігаються значні фізико-хімічні перетворення: порядок хімічної реакції (n) та ефективна енергія активації (E), що визначені за ступенем перетворення водню за методом [4], не є сталими в межах температур 873-1473 К та 1473-1973 К [4]:

а) без обробки волокон сполукам Р і В на стадії частинної карбонізації: в інтервалі 873-1473 К: $n=0,5$; $E=0,335$ кДж/моль; в інтервалі 1473-1973 К: $n=0,1$; $E=0,419$ кДж/моль;

б) з обробкою волокон сполуками В і Р на стадії частинної карбонізації: в інтервалі 873-1473 К: $n=2$; $E=62,802$ кДж/моль; в інтервалі 1473-1973 К: $n=1$; $E=34,750$ кДж/моль, а константа швидкості процесу перетворення (k) із зростанням температури термообробки зменшується за лінійним законом [4], при цьому за температури ~ 1500 К спостерігається різке зменшення константи швидкості процесу перетворення карбонізованого волокна до самої межі початку квазіграфітації (2073-2173 К).

Це явище можна пояснити тим, що зростає ступінь перетворення карбонізованої структури у зародкову турбостратну, тобто збільшення температури приводить до якісних стрибків удосконалення речовини вуглецевого волокна і, як наслідок, змінюються і величини параметрів кінетичних характеристик протікання процесів перетворення, досягаючи максимуму за 1973-2073 К, при цьому перетворення ВВ, отриманих з частинно-карбонізованих, які піддані обробці антипіренами $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, у цьому температурному інтервалі проходять набагато інтенсивніше, ніж для вуглецевого волокна без такої обробки. Це й забезпечує високий ступінь перетворень ВВ у графітовані за 2173-2673 К з дійсно високоупорядкованою турбостратною структурою. До цього процес перетворень ВВ характеризується: у ~ 188 раз на стадії 873-1473 К та у ~ 83 рази на стадії 1473-1973 К більшою ефективною енергією активації у присутності сполук В, Р, ніж без них. Таким чином, введення сполук В і Р у вуглецеве волокно значно збільшує ефективну енергію активації та максимальний ступінь перетворення на будь-якій температурній стадії, тому необхідний глибокий аналіз хімічних перетворень $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ та $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ на поверхні карбонових волокон. Таким чином, на процеси перетворення $\text{ЧКВ} \rightarrow \text{КВ} \rightarrow \text{ГВ}$ впливають: **а) природа та технологія** отримання вихідних органічних волокон; **б) умови частинної карбонізації** [температура піролізу; природа газів захисного середовища; видалення або ні з поверхонь волокон золи та ін. продуктів попереднього перетворення ЧКВ у КВ тощо, добавки сполук В, Р, Si, тяжких металів тощо]; **в) умови карбонізації** [температура карбонізації, швидкість руху тканини або волокна через піч «Таммана»— від 10 до 160 м/год. (час термообробки); природа газу захисного середовища; сила натягу та ступінь витяжки волокна тощо]; **г) умови графітації** [природа газу захисного середовища; температура графітації; швидкість руху тканини або волокна через піч (час термообробки); сила натягу волокна та ступінь витяжки волокна тощо].

5. Особливою властивістю карбонізованих волокон, у порівнянні з іншими волокнистими формами матеріалів, є збереження високих фізико-

механічних властивостей у широкому діапазоні температур [5, 6], що важливо під час наповнення волокнами полімерної матриці.

6. Фізико-хімічні властивості проміжних плівок, які утворюються на поверхнях пари тертя метал – композит визначаються властивостями карбонових волокон та твердих мастил. При цьому, роль рідини, пари та газів у забезпеченні мастильної дії графіту вперше досліджено в роботі [7]. Виявилось, що залишкові кількості пари та газів у високому вакуумі мало впливають на тертя MoS_2 , але для графіту цей вплив значний [7].

7. За [8] у мас-спектрах вихідного графіту виявлені маси: $12(\text{C}^+)$, $16(\text{CH}_4^+)$, $28(\text{CO}^+)$, $44(\text{CO}_2^+)$, скалок діолефінових та ацетиленових вуглеводнів $37(\text{C}_3\text{H}^+)$, $40(\text{C}_3\text{H}_4^+)$, $43(\text{C}_3\text{H}_7^+)$, $49(\text{C}_4\text{H}^+)$. Після відпалення за 3273 K в інертному газі - ще й $18(\text{H}_2\text{O}^+)$, але, після прогріву у вакуумній камері, маси $18(\text{H}_2\text{O}^+)$ не виявлено. Розколювання графіту (механічний вплив) привело до різкого зростання інтенсивності виділення маси: $12(\text{C}^+)$, $14(\text{N}^+)$, $16(\text{CH}_4^+)$, $28(\text{CO}^+)$. У разі розколювання графіту, відпаленого за 3273 K в інертному газі, в мас-спектрах виявлені такі маси: $12(\text{C}^+)$, $14(\text{N}^+)$, $16(\text{CH}_4^+)$, 17 , $18(\text{H}_2\text{O}^+)$ (максимальна інтенсивність), $28(\text{CO}^+)$ [8].

8. Особливо складного процесу взаємодії газів і пари та газовиділення молекулярних йонів у вакуумі можна очікувати для ВВ як наповнювачів полімерів. Ця взаємодія відбувається в процесі їх отримання, під час контакту з оточуючим середовищем та в процесах хемо-механічної і термомеханічної дії, розмелу, тертя та зношування тощо.

Температура (T_k) кінцевої термообробки (ТТО) впливає на утворення структури вуглецевого волокна. Відповідно T_k впливає на утворення оксигенвмісних та інших комплексів сполук з карбоном, як на поверхні, так і у міжшарових структурах [2].

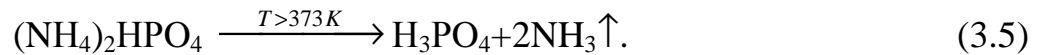
Зокрема виявлено, що ці процеси підсилюються під час хемо-механічної активації вуглецевих волокон, а також під час тертя та зношування [9]. У низці робіт [9-18] вивчалось газовиділення молекулярних йонів з поверхні вуглецевих волокон у надвисокому вакуумі.

3.1. Перетворення та взаємодія Р, В - антипіренів з карбоном поверхонь вуглецевих волокон

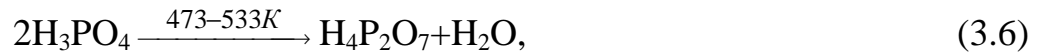
Використовуючи [31-39], розглянемо послідовність перетворення антипіренів $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ і $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, які нанесені на поверхню вихідного волокна ГЦ-1, у процесах термообробки ГЦ-волокна та карбонового волокна від 723 до 2673 К.

3.1.1. Взаємодія Р – вмісної сполуки з карбоном поверхні вуглецевого волокна

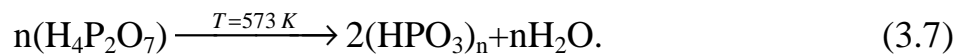
1. **Зі збільшенням температури** вище 373 К $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ розкладається на ортофосфатну монокислоту та амоніак [20]:



2. **За 486 К ортофосфатна кислота** (температура топлення $T_T = 316$ К [20]) вже втрачає $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ [31], а за 473 К [31] та за 533 К [20] утворюється димер пірофосфатної кислоти [31] з температурою топлення $T_T = 334$ К [20]:



з якої за 573 К [20, 21] утворюються полімери циклічної метафосфатної кислоти із загальною формулою $\text{H}_n\text{P}_n\text{O}_{3n}$, де $n = 3 - 8$ [19]:



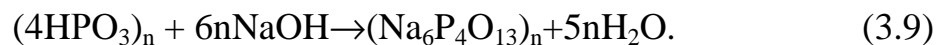
Полімери $(\text{HPO}_3)_n$ мають $T_T \sim 313$ К і $T_{\text{кип.}} \sim 1073$ К [20]. При подальшому підвищенні температури конденсація приводить до зростання молекулярної маси, зшивки ланцюгів метафосфатної кислоти. Високомолекулярна кислота $(\text{HPO}_3)_n$ під час охолодження досягає стану скла і містить лінійні макромолекули зі зв'язаними у ланцюги фосфатними тетраедрами ($n \leq 90$) та циклічні полімери з $n \geq 3$ [31]. Під час подальшого підвищення температури полімер $(\text{HPO}_3)_n$ втрачає H_2O до утворення фосфатного ангідриду P_4O_{10} [31]. Під час сильного нагріву полімер $(\text{HPO}_3)_n$ послідовно (частками) втрачає P_4O_{10} , утворюючи полімери $(\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7)_n$ і далі $m[\text{H}_3\text{PO}_4]$, яка уявляє собою агрегати молекул із $m = 2 \dots 10^5$ атомів фосфору з $T_T \geq 315,5$ К [19, 20].

3. **Солі метафосфатних кислот** теж існують у полімерній формі, в т.ч. і бор фосфат $(\text{BPO}_4)_n$ ($T_T = 1723$ К) у вигляді тривимірної сітки [19, 31].

Поліфосфатні і поліметафосфатні кислоти та їх солі утворюють на поверхні вуглецевого волокна фазу скла [19]. Під час гідратації циклічної $(\text{HPO}_3)_n$ утворюються, в першу чергу, полімери лінійної структури. У водних розчинах або під час контакту з вологою P_4O_{10} інтенсивно поглинає воду [31]:



а поліфосфатні та поліметафосфатні кислоти за кімнатної температури ступінчасто, повільно (місяцями) приєднують воду, перетворюючись у H_3PO_4 [19]. Підтвердженням цього явища є утворення на поверхні виробів із композиту на основі ПТФЕ+20% карбонізованого 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 $\sim 0,5$ років у вологому приміщенні. 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. 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:



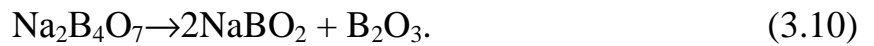
Ці процеси добре відбиваються на кривих титрування.

Відомо [22], що бор за високотемпературного піролізу волокон активно взаємодіє з найбільш реакційно здатним неупорядкованим карбоном. За даними ІЧ-спектроскопії, під час піролізу фенол-формальдегідних смол за $T > 873 \text{ K}$ водневі зв'язки руйнуються і починається інтенсивне відщеплення водню, який безпосередньо зв'язаний із карбоном бензенового кільця.

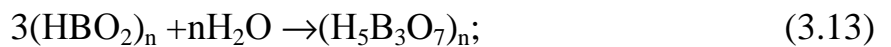
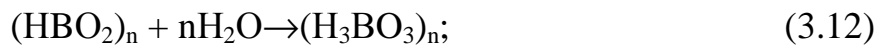
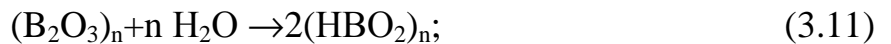
4. Аналогічно проходять процеси під час термообробки карбонових волокон, отриманих із ПАН-волокна. Ці процеси приводять до того, що за $T_k = 873-1073 \text{ K}$ утворюється активний карбон. Чим більше летких сполук відокремлюється від волокна, тим більше утворюється активного карбону і як наслідок, зростає взаємодія карбону із сполуками фосфору і бору.

3.1.2. Взаємодія В – вмісної сполуки з карбоном поверхні вуглецевого волокна

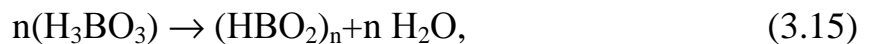
1. Перетворення натрій тетраборату, який вводиться як антипірен та каталізатор карбонізації, можна узагальнити за наступною схемою [19-21]. Антипірен $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ втрачає 10 молекул води вже за $T_{\text{к}} < 673 \text{ K}$ [20]. Тоді перетворення антипірену за $T_{\text{к}} > 673 \text{ K}$ слід розглядати для $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, який має $T_{\text{т}} = 1014 \text{ K}$ [20] і температуру розкладу $T_{\text{кип.}} > T_{\text{розкл.}} = 1848 \text{ K}$ [20]. За низьких температур (до 923-973 K) відбувається розклад тетраборату та зміна кристалічної структури зі звільненням бор оксиду:



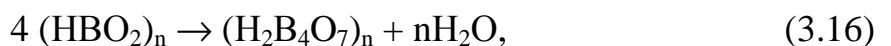
2. Оскільки температура м'якшення скла B_2O_3 $T_{\text{м}} \sim 873 \text{ K}$, температура топлення кристалів різної структури $T_{\text{т}} \sim 567 \text{ K}$ [20], 573 K та 723 K [19], 738 K [20, 21] і температура кипіння $T_{\text{кип.}} = 2133 \text{ K}$ [20], 2523 K [19], тому під час термообробки за $T_{\text{к}} \geq 723 \text{ K}$ ГЦ-волокна, що просочені натрій тетраборатом, B_2O_3 будуть знаходитися у стопленому стані і під час охолодження досягнуть фази скла [19]. B_2O_3 під час взаємодії з H_2O утворює різні поліметаборні кислоти і, при подальшому приєднанні води, утворюють ортоборну кислоту з виділенням 76,5 кДж енергії у формі тепла [19] за схемою хімічних реакцій:



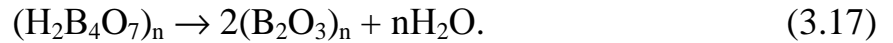
Оскільки ці реакції проходять із високою ймовірністю, то вуглецеві волокна ТГН-Т-450 ($T_{\text{к}} = 723 \text{ K}$) дають у водяній витяжці $\text{pH} < 7$. Під час нагрівання H_3BO_3 починає розкладатися за $T > 343 \text{ K}$ і втрачає вже за 573 K 1,5 молекули H_2O [20], а під час подальшого нагрівання ортоборна кислота конденсується у поліметаборну [21]:



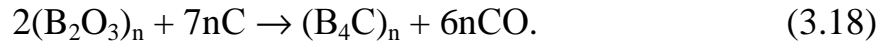
і далі – у політетраборну [21]:



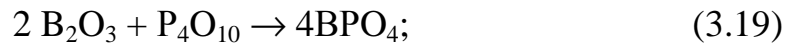
і, врешті-решт, – у поліборний ангідрид [21]:



3. За [22] кристалічні фази В₄С у карбонізованих матеріалах починають утворюватися за 1473-1573 К (так, за 10 год. витримки за 1500 К утворюється 40-50% карбідів) за схемою [19]:



Окрім того, для кристалічного В₂О₃ ізобарно-ізотермний потенціал Гіббса дорівнює $G_{f}^0 = -1194$ кДж/моль [19] (де ΔG_f^0 – зміна потенціалу Гіббса в процесі утворення сполук з простих речовин), то бор відновлює за високих температур дуже стійкі оксиди Р₄О₁₀ та СО₂ (наприклад, на поверхні ВВ) після розкладу кисневих комплексів [19]:



і саме тому В₂О₃ не відновлюється карбоном за надвисоких температур [19].

Так, для реакції:



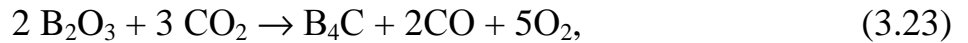
зміна потенціалу Гіббса залежить від температури і підпорядкована лінійному закону за рівнянням [19]:

$$\Delta G_T^0 = 950 - 0,494 T \text{ [кДж]} \quad (3.22).$$

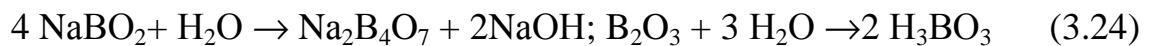
Тоді, за температури м'якшення скла В₂О₃ зміна потенціалу Гіббса дорівнює $\Delta G^0(873K)=+519$ кДж, за температур топлення кристалів В₂О₃ $\Delta G^0(567K)=+670$ кДж та $\Delta G^0(738K)=+585$ кДж, а за температур кінцевої термообробки карбонізованого волокна $T_K=723-1873$ К ΔG_T^0 змінюється від $\Delta G^0(723K)=+593$ до $\Delta G^0(1873K) =+25$ кДж. І лише за температур графітації ВВ $T_K=2273-2673$ К виконуються термодинамічні умови принципового здійснення самочинного (без витрат енергії у формі роботи або інших форм енергії) протікання хімічної реакції у прямому напрямку: $\Delta G_T^0 < 0$, тобто, ΔG_T^0 змінюється від $\Delta G^0(2273K) = -173$ до $\Delta G^0(2673K) = -370$ кДж. Ці температури вищі за температуру кипіння В₂О₃ за $p^\circ = 0,101325$ МПа, для якої $\Delta G^0(2133K) = -104$ кДж (викликає сумнів, що за таких температур додатне

рівняння (3.22) наведене в [19]).

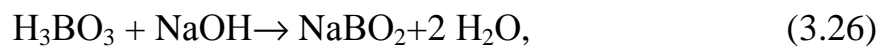
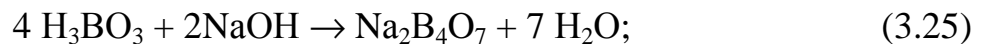
За $T=2573-2773$ К хімічна реакція:



проходить майже з повним виходом. Оскільки температури кипіння $T_{\text{кип.}}(\text{B}_2\text{O}_3)=2133$ К, $T_{\text{кип.}}(\text{NaBO}_2)=1707$ К, то NaBO_2 частково випаровується за високих температур (1500-1700 К) і не накопичується з підвищенням температури (аналогічно і B_2O_3 за $T>2140-2200$ К). Тому, водневий показник рН водяних витяжок ТГН-Т ($T_{\text{к}} \geq 1473$ К) має $\text{pH} > 7$, який зростає з підвищенням кінцевої температури термообробки $T_{\text{к}}$ вуглецевих волокон, отриманих за однією технологією. У цьому випадку рН водяних витяжок зумовлений гідролізом NaBO_2 та B_2O_3 водою за схемою:



4. Під час нейтралізації H_3BO_3 не утворюються тетраборати, які містять йон $(\text{BO}_3)^{3-}$, а кінцевим продуктом реакції є тетраборати, метаборати і солі інших поліборних кислот [17]:



врахуємо при цьому, що водяні розчини $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, внаслідок гідролізу, дають лужну реакцію. Тому, вільного лугу у витяжках із карбонових волокон не виявлено.

Таким чином, антипірени (захисники інтенсивного окиснення, каталізатори карбонізації органічних волокон, карбонізації і графітації вуглецевих волокон) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ і $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ складним чином взаємодіють із поверхнею карбонового волокна з утворенням термостійких сполук.

3.2. Взаємодія кисню з карбоном поверхні вуглецевого волокна

1. Ненасиченість крайових атомів карбону поверхні ВВ приводить до взаємодії з іншими атомами (переважно О; Н) з утворенням груп [19] за моделлю [5].

Взаємодія кисню з карбоном поверхні вуглецевих волокон ймовірно відбувається з утворенням простих і складних оксидів карбону (II) і (IV). Утво-

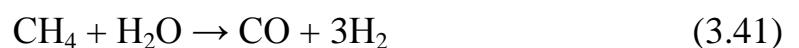
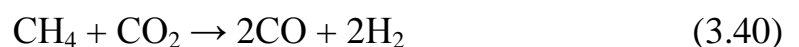
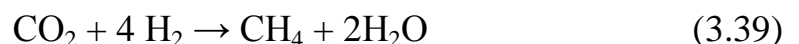
рення простих оксидів карбону веде до газових продуктів. Тепло ΔH^0 за стандартних умов ($T = 298 \text{ K}$ та тиску $p=0,101325 \text{ МПа}$), константи рівноваги K_p^0 (при $p=0,101325 \text{ МПа}$) за 1073 та 1573 K і відносна швидкість хімічних реакцій W за 1073 K та тиску $p=0,101325 \text{ МПа}$ простих реакцій газо-графітових систем приведені в [19]. Узагальнення та аналіз цих результатів приводить до таких реакцій (табл. 3.1).

Таблиця 3.1

Тепло (ΔH^0_{298}), константи рівноваги (K_p^0) і відносна швидкість (W) простих хімічних реакцій газо-графітових систем [23]

№ реакції	Реакція	Тепловий ефект $\Delta H^0(298)$, кДж	$\lg K_p^0$		W
			1073 K	1573 K	
(3.27)	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-406,4	17,26	13,18	$1 \cdot 10^5$
(3.28)	$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$	-246,4	18,15	16,65	-
(3.29)	$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	-567,3	14,38	9,70	-
(3.30)	$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	-160,9	0,88	3,48	1,0
(3.31)	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	+118,9	0,90	1,0	3,0
(3.32)	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	-42,4	0,02	-0,48	-
(3.33)	$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$	+16,3	0,92	2,52	-
(3.34)	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	-83,8	-1,35	-2,74	$3 \cdot 10^{-3}$
(3.35)	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	-715	40	30	-
(3.36)	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	-206,7	-2,23	-5,74	-
(3.37)	$2CO_2 + 2H_2 \rightarrow CH_4 + CO_2$	-248,4	-2,21	-6,22	-
(3.38)	$\frac{1}{2}O_2 + H_2 \rightarrow H_2O$	-482,2	-15,66	-15,35	-

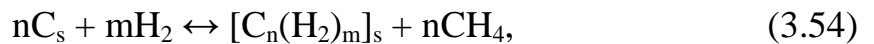
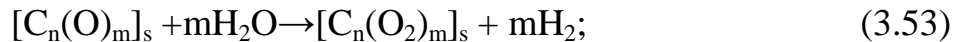
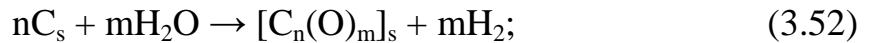
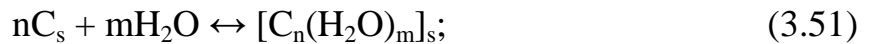
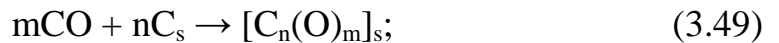
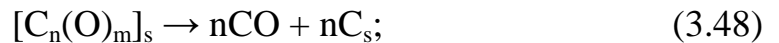
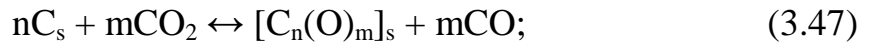
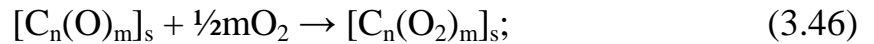
Можливі реакції [21]:



Більшість реакцій (3.27) – (3.30), (3.32), (3.34) – (3.38) - екзотермічні. Реакція (3.27) на 5 – 8 порядків перевищує (3.30), (3.31), (3.34) реакції. Згідно [19], розпад H_2 , O_2 , H_2O на атоми (а води на H^+ і OH^-) за $T < 1500 \text{ K}$ практично не відбувається, тоді реакції (3.27) – (3.38) до цих температур можна розглядати як молекулярні. Структура і рівновага продуктів цих 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 із

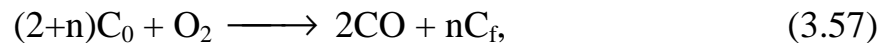
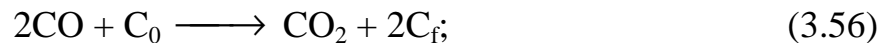
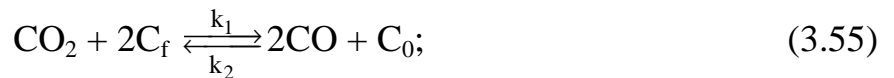
H₂O, H₂, CO₂ та інші: (3.30), (3.31), (3.32), (3.34), (3.36), (3.39), (3.40), при цьому лише реакції (3.30), (3.31), (3.34) є незалежними [19]: (3.36)= -(3.31)+(3.34); (3.39)=-(3.31)+(3.30)+(3.34); (3.32)=(3.31)-(3.30); (3.40)=(3.30)-(3.34).

2. Враховуючи дані [19] та (3.27)–(3.41), можна стверджувати, що утворення та розклад поверхневих складних кисневих комплексів на активних центрах вуглецевих волокон C_s можна представити такими рівняннями:

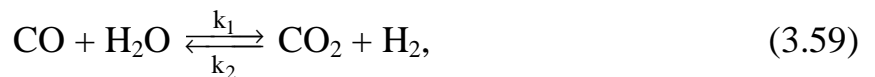
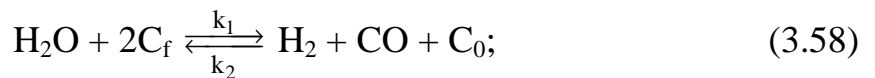


де $n > m$.

За [20], використовуючи [21], запишемо:



де $n=0, 1, 2$;



де C₀ – зайняті активні центри на поверхні вуглецевих волокон; C_f – вакантні активні центри на поверхні вуглецевих волокон. Некаталітичне окиснення

поверхні вуглецевих волокон можна звести до схеми реакції:



а каталітичне окиснення до взаємодій поверхні вуглецевих волокон з O_2 , CO_2 , H_2O :



Вода каталізує реакції (3.27) і (3.42). Якщо поверхня графіту сильно дефектна (а поверхня карбонізованих волокон є такою за технологією отримання та інтенсивною хемо-механічною активацією під час дроблення в апаратах з високообертovими робочими органами МРП-1, дисмембраторі, дезінтеграторі) то можливе утворення комплексів $[\text{C}_3(\text{O})_2]_s$.

3. Поверхневі оксиди карбону є стійкими твердими комплексами, які ймовірно будуть руйнуватися 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 ймовірно не є сталим за різних температур і тисків, що можна обґрунтувати протіканням вторинних реакцій під час руйнування комплексів [23]. Так, за даними термогравіметричного аналізу [18] 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 [18]. Особливість цих досліджень полягає у 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.

4. За [27] втрати маси пояснюються розкладом поверхневих оксидів карбону. За кривою розподілу Гавса для залежності першої похідної втрати маси від температури разом із даними газового аналізу [27] видно, що спостерігається незалежний вихід для оксидів карбону CO і CO_2 у різних температурних ділянках (молярне співвідношення CO/CO_2 тут становило 1,64). При відсутності видалення газів процес розкладу кисневих комплексів та взаємодії C , O_2 , CO_2 , H_2O у поверхневих шарах ВВ є складним. У приповерхневому шарі карбонових волокон під час розкладу кисневих та інших комплексів можливі

вторинні реакції взаємодії кінцевих продуктів розкладу: CO_2 , H_2 , H_2O між собою та з C_s із утворенням CH_4 , CH_3OH , HCOOH , CO і H_2O (табл. 3.2); CO і H_2 із утворенням $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$; CO , H_2 і C_nH_{2n} із утворенням $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CHO}$ (табл. 3.3) [23].

5. Органічні продукти взаємодії при термічній, термомеханічній дії хімічно-активного середовища утворюють гідропероксиди і карбопероксиди, які рекомбінують із виділенням тепла й перетворюються у більш стійкі гетероцикли. Первинний акт окиснення C_s (до 873 К) зводиться до адсорбції молекул на поверхні ВВ, закріплення їх на дефектах або краях кристалітів та хімічної взаємодії з карбоном із утворенням кисневих комплексів. Активні центри карбону вибірково хемосорбують H_2 , H_2O , CO_2 , CO . За даними [27] активні центри, які сорбують H_2O , займають $\sim 2\%$ поверхні графіту, а $(\text{CO}_2 + \text{CO}) \sim 0,5\%$.

Таблиця 3.2

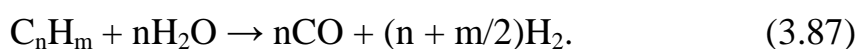
Тепловий ефект (ΔH^0) та константи рівноваги (K_p^0) вторинних хімічних реакцій CO_2 з утворенням органічних продуктів [23]

№ реакції	Реакція	300 К		1000 К	
		ΔH^0 , кДж	$\text{Lg } K_p^0$	ΔH^0 , кДж	$\text{Lg } K_p^0$
(3.62)	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCOOH}$	-14,73	-7,6	+8,58	-6,1
(3.63)	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-49,6	0,07	-70,5	-7,7
(3.64)	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-165,1	19,2	-190,6	0,4
(3.65)	$2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{HCOOH} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	+39,3	-12,6	+42,9	-6,3
(3.66)	$2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	-8,4	-5,6	-35,8	-7,8
(3.67)	$2\text{CO}_2 + 5\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + 3\text{H}_2\text{O}$	-123,8	14,2	-66,8	0,3
(3.68)	$\text{CO}_2 + \text{C} + 4\text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{OH}$	-9,0	-12,0	-40,0	-14,8
(3.69)	$\text{CO}_2 + \text{C} + 6\text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-240	27,4	-280	1,4
(3.70)	$\text{CO}_2 + \text{C} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$	+81,6	-16,5	+65,3	-7,1
(3.71)	$\text{CO}_2 + \text{C} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-33,8	3,3	-54,8	0,9
(3.72)	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOOH} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	+256	-	+256	-
(3.73)	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \frac{3}{2}\text{O}_2$	+676	-	+700	-
(3.74)	$\text{CO}_2 + \text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOOH} + \text{CO}$	+146	-23	+144	-5,6
(3.75)	$\text{CO}_2 + 3\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + 3\text{CO}$	+187	-35	+175	-13,0
(3.76)	$\text{CO}_2 + 4\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + 4\text{CO}$	+360	-44	+353	2,1

Тепловий ефект (ΔH^0) та константи рівноваги (K_p^0) вторинних хімічних реакцій CO з утворенням органічних продуктів [23]

№ реакції	Реакція	300 К		600 К	
		ΔH^0 , кДж	$Lg K_p^0$	ΔH^0 , кДж	$Lg K_p^0$
(3.77)	$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$	-91,9	-	-	-
(3.78)	$2CO + 4H_2 \rightarrow C_2H_5OH + H_2O$	-255,6	21,2	-271,8	-1,74
(3.79)	$3CO + 6H_2 \rightarrow C_3H_7OH + 2H_2O$	-409,7	36,1	-432,2	-0,53
(3.80)	$4CO + 8H_2 \rightarrow C_4H_9OH + 3H_2O$	-553,5	49,8	-587,9	0,04
(3.81)	$5CO + 10H_2 \rightarrow C_5H_{11}OH + 4H_2O$	-717,1	65,3	-753,5	1,53
(3.82)	$CO + H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5CHO$	-134,1	10,6	-138,0	-1,2
(3.83)	$CO + H_2 + C_3H_6 \rightarrow C_3H_7CHO$	-115,1	7,8	-118,0	-3,2
(3.84)	$CO + H_2 + C_3H_6 \rightarrow (CH_3)_2CHCHO$	-127,0	8,1	-132	-2,8
(3.85)	$CO + H_2 + C_4H_8 \rightarrow C_4H_9CHO$	-117,0	7,3	-120	-3,1
(3.86)	$CO + H_2 + C_4H_8 \rightarrow C_2H_5CH(CH_3)CHO$	-129,5	7,8	-132	-2,9

За [23] можлива реакція:



Під час термомеханічної дії на графітовій поверхні постійно утворюються активні центри і кожний атом карбону потенційно придатний до реакції окиснення до комплексів. При подрібненні карбонових волокон або терті та зношуванні в окисному середовищі число приєднаних молекул значно зростає у порівнянні з їх числом у статичних умовах.

6. Механізм взаємодії C_s із O_2 і CO_2 можна представити за механізмом утворення пар Френкеля [28]. Активовані (внаслідок термічної або термомеханічної дії) атоми карбону C_i^* , які є рухливими вже за 293 К, витискують із вузлів кристалічної 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 кисню в міжвузлових місцях кристалічної ґратки, а V_2 – дивакансія.

7. У [29] показано вплив C_i на утворення кисневих донорів в інтервалах температур 573-773 К, 873-1173 К і преципітації кисню за 973-1373 К. Ймовірно, що зі збільшенням C_i прискорюється преципітація кисню. При

цьому виникають значні пружні напруги на межі розділу преципітат-матриця, що приводить навіть до локальної пластичної деформації матриці навколо преципітату [30].

8. Можна допустити, що поруч із преципітацією кисню проходить процес утворення комплексів типу $[C_mO_n]$, з яких найпростішими будуть комплекси типу $[C(O)]$, $[C(O)_2]$. 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 [29]; $E[C_s(O_i)] = 0,8$ еВ; $E[C_s(O_i)_2] = 1,0$ еВ. Енергія зв'язку цих комплексів збігається з ентальпією утворення молекул CO [28].

3.3. Вивчення фізико-хімії поверхні вуглецевих волокон фізичними і хімічними методами досліджень

За [129], первневий склад ВВ містить: С, О, Н (на основі ГЦ), С, О, Н, N, S (на основі ПАН) та залишки речовин мінерального походження (зола). Співвідношення числа атомів С:Н становить 19,7-23,9. Домішкові первні: В, Р, Na, Ca, Al, Cu, Zn, Si, Ti, Mg, Fe.

Мета цієї частини досліджень: вивчити вміст водяних, кислотних і лужних витяжок ВВ, зробивши висновки про характер змін властивостей волокон різними кінцевими температурами термообробки за подальшої термо-хімічної дії та хемо-механічної активації. Ймовірно у цих витяжках можуть бути: вугільна, борна і фосфатна кислоти та їх солі, вуглецеві сполуки (кислоти, кетони, альдегіди) та катйони металів із золи тощо.

Завдання вирішували рН-метричним, полярографічним, мас-спектроскопічним та УФ-спектроскопічним методами, досліджуючи водяні та спиртоводяні витяжки та кислотно-лужним потенціометричним титруванням водяних, кислотних і лужних витяжок та якісним аналізом.

Вихідні ВВ, хемо-термічно активовані, попередньо були піддані хемо-механічній активації шляхом 5 хв. подрібнення у млинку МРП-1 (7000 об./хв.).

1. Полярографічний аналіз. Полярограми знімали для вихідних ВВ УТ-4, УТМ-8, ТГН-2м і ТГН-Т 1200 і ТГН-Т 2300. Полярограми розчинів були повністю ідентичні полярограмам фонового електроліту для всіх досліджених

волокон, що вказує на відсутність достатньої кількості полярографічно активних речовин органічного (спиртоводні розчини) та неорганічного (водні розчини) походження. На полярограмах водяних витяжок УТ-4 і УТМ-8 виявлено єдиний пік з потенціалом $-1,24$ В (на фоні $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$) та $-0,96$ В (на фоні $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{LiClO}_4$), який показує на катйон Zn^{2+} . Якісний полярографічний аналіз методом добавок дозволив виявити вміст Zn^{2+} у розчині $\sim(4-8) \cdot 10^{-6}$ моль/л, що у перерахунку на дослідний зразок дорівнює $\sim(4-8) \cdot 10^{-2}$ мг Zn^{2+} /г КВ, тобто $\sim(4-8) \cdot 10^{-3}\%$. На полярограмах ТГН-2м аналогічний пік відсутній. Наявність йону Zn^{2+} , ймовірно, пов'язана з вихідними органічними волокнами та кількістю золи (УТ-4~21%; УТМ-8~22%; ТГН-Т 1200~3%; ТГН-Т 2300~2%).

2. УФ-спектроскопія. В УФ-спектрах водяних і спиртоводяних витяжках ВВ УТ-4, УТМ-8, ТГН-2м і ТГН-Т 1200 і ТГН-Т 2300 у діапазоні довжин хвиль 195-650 нм не виявлено ніяких смуг поглинання, що вказує на відсутність у розчинах органічних сполук, які виявляють себе у ділянці довжин хвиль 195-650 нм (наприклад, сполуки з групами $-\text{COOH}$, $-\text{CONH}_2$, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ тощо).

3. Якісний аналіз проведений на деякі катйони й аніони. Результати дозволили зробити висновок про відсутність у витяжках вихідних ВВ водяних розчинів чутливої кількості CO_3^{2-} (CO_2) (проба з HCl і SrCl_2), CO (проба з PdCl_2), CN (проба з AgNO_3), що не заперечує наявність CO і CO_2 у вигляді різних стійких кисневих комплексів, щільно зв'язаних з поверхнею карбонових волокон. Йони важких металів якісно не визначали, тому що їх відсутність виявлена полярографічним аналізом. Проба з еріохромом виявила наявність малої кількості Ca^{2+} (більше в УТ-4 та УТМ-8, ніж в ТГН-2м, ТГН-Т 1200 і ТГН-Т 2300), що, ймовірно, пов'язано з вихідними ГЦ-волокнами та кількістю золи в КВ.

Додатково проведено якісний аналіз за допомогою обробки жорсткими реагентами ВВ та композитів на основі ПТФЕ + 15% УТМ-8 та ПТФЕ + 20% УТМ-8, отриманих за ХМА-технологією. Це було виправдано, бо волокна вже були зруйновані. Зразки витримували 2000 год. за 293 та 313 К у 4н HNO_3 та 4н H_2SO_4 . У сильнокислому сульфатному розчині можна очікувати лише

визначення йонів Ca^{2+} . Йон Ca^{2+} знайшли висадженням під час нагрівання з розчину у вигляді CaCO_3 за допомогою насиченого розчину Na_2CO_3 ; у вигляді CaC_2O_4 за допомогою розчину $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ та у вигляді $\text{CaK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ за допомогою $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

У пробах також знайдено йони Na^+ дією розчину $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Йонів K^+ не виявлено за допомогою $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] + \text{CH}_3\text{COONa}$. Спроба знайти у витяжках йони Al^{3+} і Zn^{2+} дією реагентів H_2SO_4 і HNO_3 шляхом осадження гідроксидів дією NaOH ($\text{pH} = 4-5$) або AlPO_4 , $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, або Na_2HPO_4 не дали позитивних результатів. Присутність Cu^{2+} висадженням $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ під час дії $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (після осадження Ca^{2+} у вигляді CaC_2O_4) не виявлено, незважаючи на те, що реакція надчутлива до Cu^{2+} .

У витяжках не виявлено фосфору у вигляді PO_4^{3-} і кислих гідрофосфатів: проба з $\text{NH}_4\text{MoO}_4 + \text{HNO}_3$ та з $\text{MoCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$.

Для ЧКВ УТ-4 і КВ УТМ-8 пробою на H_3PO_4 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ та $(\text{HPO}_3)_n$ аргентум (I) нітратом не виявлено осадів Ag_3PO_4 (жовтого кольору) та $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Разом з тим проби викликали зсідання осаду яєчного білка, що підтвердило наявність циклічних і лінійних поліфосфорних кислот $(\text{HPO}_3)_n$, $[\text{H}_3\text{PO}_4$, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ та їх солі не дали подібної реакції].

Проба на бор у формі сполук BO_2 , BO_3 , B_4O_7 проведена в розчині нітратної кислоти за допомогою BaCl_2 . Спостерігалось осадження бору у вигляді невеликої кількості білого осаду $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$, оскільки реакція чутлива на велику концентрацію бору. Проба з $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ і переведення сполук бору у легкий стан $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ виявила наявність бору у витяжках УТ-4, УТМ-8 і ТГН-2м.

4. рН-метричний аналіз. У табл. 3.4 і 3.5 наведені результати досліджень впливу на рН водяних витяжок від: типу (X_1), партії (X_2), операції «відмивки» вуглецевого волокна – видалення поверхневих сполук, розчинних у воді і золи (X_3) та його насипної густини (X_4) після дроблення у млинку МРП-1 5-15 хв. за 7000 об./хв.; часу (X_5) та температури (X_7) експозиції ВВ у воді, модуля ванни (X_6). Дисперсійний аналіз і ранжування чинників дозволили розташувати їх у мажорантний ряд за впливом технологічних операцій на рН водяних витяжок з

ВВ: $X_2 < X_6 < X_7 < X_5 < X_3 < X_1 < X_4$.

Найбільший внесок у зміну рН водяних витяжок з ВВ вносять насипна густина волокна (тобто час їх дроблення – хемо-механічної активації) (X_4) та тип волокна (тобто вихідне органічне волокно, технологія та кінцева температура їх термообробки) (X_1), менший внесок – «відмивка» (X_3), час (X_5) та температура (X_7) експозиції витяжки з волокна, а найменший внесок – модуль ванни (X_6) та партії (X_2) ВВ. Значимих ефектів взаємодії чинників за зменшенням впливу на рН водяних витяжок виявлено три: 1) тип карбонового волокна на його насипну густина [час дроблення - активації(X_1X_4)]; 2) тип вуглецевого волокна на операцію його «відмивки» (X_1X_3); 3) час експозиції волокна у воді на модуль ванни та на температуру експозиції ($X_5X_6X_7$).

За цими ефектами взаємодії можна їх розташувати у мінорантний ряд за впливом на рН водяних витяжок із ВВ: $X_1X_4 > X_1X_3 > X_5X_6X_7$.

рН водяних витяжок частинно-карбонізованого волокна УТ-4 лежить у межах 4,85-6,35, карбонізованого УТМ-8 – 6,62-8,63, графітованого ТГН-2м – 7,07-8,23 (табл. 3.4).

Порівняння рН водяних витяжок графітованих волокон за $T_k=2673K$ без покриття на основі ПАН і ГЦ показує (табл. 3.5), що вихідні ВВ на основі ГЦ мають більш високі значення рН водяних витяжок, ніж на основі ПАН: 7,8-8,2 для ГЦ і 7,3-7,42 для ПАН. Покриття графітованого волокна ТГН-2м 12% піровуглецем (графітоване волокно ТМП-3) привело до зменшення рН водяних витяжок: активний мілкодисперсний і менше упорядкований вуглець у піровуглецевому покритті має значну частину кислих продуктів. Відмивка частково карбонізованих волокон від солей антипіренів-каталізаторів карбонізації та золи збільшує рН від 4,85 до 5,8, а для карбонізованих волокон навпаки – зменшує рН водяних витяжок від 7,98 до 7,05. Таким чином, у першому випадку відмиваються кислі агенти, а у другому – основні. Збільшення температури і часу експозиції вихідних КВ сприяє вимиванню основних реагентів, при цьому зростає їх гідроліз (табл. 3.4).

З метою вивчення природи продуктів водяних витяжок, зразки УТМ-8 були оброблені розведеними розчинами ($10^{-4} M$) HCl і КОН. Оскільки у даному

випадку порівняння абсолютних значень рН не має фізичного смислу, то давали оцінку за величиною зміни рН.

Таблиця 3.4

Вплив технологічних параметрів вихідного вуглецевого волокна та параметрів експозиції на рН водяних витяжок

Вуглецеве волокно (X ₁)	Партія ВВ (X ₂)	Операція відмивки ВВ (X ₃)	Насипна густина ВВ, кг/м ³ (X ₄)	Час експозиції ВВ у воді, хв. (X ₅)	Модуль ванни (X ₆)	Температура експозиції, К (X ₇)	рН водяних витяжок із ВВ
УТ-4	1	-	-	15	33	290	4,85±0,02
УТ-4	1	+	-	15	33	290	5,80±0,02
УТ-4	2	-	-	5	150	295	6,35±0,03
УТ-4	2	-	80	5	150	295	6,05±0,03
УТМ-8	1	-	-	15	33	290	7,78±0,03
УТМ-8	1	+	-	15	33	290	7,07±0,03
УТМ-8	1	-	-	60	33	290	7,98±0,04
УТМ-8	1	+	-	60	33	290	7,05±0,03
УТМ-8	1	-	-	15	33	353	8,29±0,04
УТМ-8	1	-	-	60	33	353	8,63±0,04
УТМ-8	2	-	-	15	33	290	7,20±0,03
УТМ-8	3	-	40	5	150	295	7,05±0,03
ТГН-2м	1	-	-	15	33	290	7,80±0,03
ТГН-2м	2	-	-	5	150	295	7,57±0,03
ТГН-2м	2	-	40	5	150	295	7,07±0,03
ТГН-2м	3	-	160	5	25	295	8,23±0,04
ТГН-2м	3	-	160	21.000	25	295	7,92±0,04

Таблиця 3.5

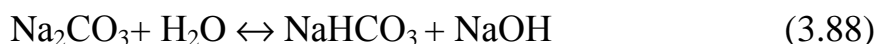
Результати рН-метричних досліджень водяних витяжок вихідних карбонових волокнистих матеріалів (експозиція 15 хв. за 293 К, модуль ванни 33)

Вуглецевий волокнистий матеріал	Вихідний волокнистий матеріал	Кінцева температура термообробки ВВ, К	рН
УТ-4	ГЦ	723	4,85 + 0,02
УТМ-8	ГЦ	1123	7,20 ± 0,01
ДЕА	ПАН	2073	7,30 ± 0,01
ТГН-2м	ГЦ	2673	7,80 ± 0,02
ТМП-3	ГЦ	2673	7,27 ± 0,04
Урал Т-24	ГЦ	2673	7,85 ± 0,02
ТГН-Т	ГЦ	2673	8,20 ± 0,02
ВМН-4	ПАН	2673	7,42 ± 0,04
ЛУ-2	ПАН	2673	7,30 + 0,04

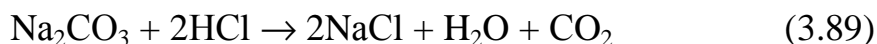
Зміна рН водяних, кислих та лужних витяжок ВВ УТМ-8 у залежності від часу обробки (експозиції у воді, кислоті та лузі)

Реагент	Вихідний рН	Зміна ΔрН після обробки та експозиції	
		15 хв.	60 хв.
H ₂ O	6,42±0,04	0,90	0,97
HCl	6,42±0,04	2,10	2,33
KOH	6,42±0,04	0,98	1,01

Результати, які наведені у табл. 3.5, дозволяють стверджувати, що речовини, які вимиваються з вихідних КВ, мають амфотерний характер, вірніше, буферний з перевагою основних властивостей. Такого роду дії можна віднести до розчинів солей слабких кислот типу Na₂CO₃, Na₂B₄O₇ і таке ін., які гідролізуються за лужним механізмом:



При додаванні до такого розчину кислоти гідроліз посилюється і кислота витрачається за схемою:



Якщо до розчину додати лугу, то він витрачається на подавлення гідролізу:



Таким чином, результати експерименту доводять, що у водяних витяжках ВВ є солі слабких кислот, найбільш ймовірно борної та карбонатної, які присутні у розчинах у дуже малих кількостях (CO₃²⁻ аніон якісно не виявлений). Тому, для аналізу речовин, які мають наявні кислотно-основні властивості, використаємо чутливий метод кількісного аналізу – потенціометричне титрування.

5. Потенціометричний аналіз. Потенціометричному аналізу піддали всі вихідні модифіковані волокна. Потенціометричні криві титрування 0,02 н NaOH та 0,02н HCl водяних витяжок декількох ВВ показані на рис. 3.1. Характер зміни рН при титруванні HCl водяних витяжок для більшості волокон однаковий: криві виявляють явний стрибок рН за рН = 4,75-5,25 і близькі за формою. Для ВВ з T_к>1473 К потенціометричні криві (для NaOH) близькі за формою, не виявляють стрибків рН, мають рівний характер. Це підтверджує

висновок про основні властивості сполук, які містяться у водяних витяжках ВВ. Витяжки з ВВ з $T_k < 1400$ К [УТ-4 ($T_k = 723$ К), УТМ-8 ($T_k = 1123$ К), ТГН-Т ($T_k = 1123$ К)] викликають особливий інтерес (рис. 3.1, криві 1, 2, 3). Зразок волокна УТ-4 єдиний, який дає кислу витяжку. Криві титрування 0,1н NaOH водяної витяжки УТ-4 мають два явно виражені стрибки рН за рН = 8 та рН = 10,5 (рис. 3.1, крива 1).

Вміст H_2CO_3 , H_3BO_3 , $Na_2B_4O_7$ знайдено за результатами потенціометричного аналізу (див. рис. 3.1 та рис. 3.2).

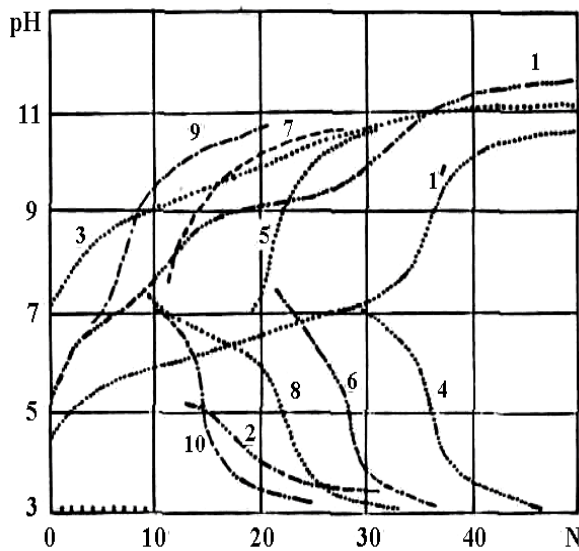


Рис. 3.1. Потенціометричні криві титрування води (9,10) та водяних витяжок (експозиція 15 хв.) вихідних волокон УТ-4 (ГЦ; $T_k=723$ К) (1, 1', 2); УТМ-8 (ГЦ; $T_k=1123$ К) (3, 4); ВМН-4 (ПАН; $T_k=2673$ К) (5, 6); ТГН-Т 1600 (ГЦ; $T_k=1873$ К) (7, 8) без (1, 2- 10) та з (1') додаванням гліцеролу: 1, 1'–0,1н NaOH; 3, 5, 7, 9 – 0,02н NaOH; 2, 4, 6, 8, 10 – 0,02н HCl (об'єм реагента: N–кількість крапель).

За величиною рН, яка відповідає половині відтитрованої кислоти, дамо оцінку константі дисоціації цієї кислоти. Ці дані свідчать, що перший стрибок рН відповідає титруванню карбонатної кислоти: $pK_1 = 6,8$; табличне значення $[pK_1]_{\text{табл}} = 6,4$ (відхилення від табличного 5,9%). Другий стрибок рН відповідає титруванню борної кислоти: $pK_2=9,4$; табличне значення $[pK_2]_{\text{табл}}=9,3$ (відхилення від табличного 1,1%). За цими даними визначаємо вміст у розчині H_2CO_3 : 4,2 мг-екв./л; H_3BO_3 – 9,1 мг-екв./л (0,3% В).

Підтвердити ці дані можливо непрямым титруванням суміші розчинів з гліцеролом (рис. 3.2, крива 1). У цьому випадку борна кислота перетворюється у борногліцеролу (більш сильну, ніж H_3BO_3). H_2CO_3 та H_3BO_3 титруються сумісно: на кривій спостерігається один чітко окреслений стрибок рН за рН=8,75. Вміст суміші кислот у розчині дорівнює 13,1 мг-екв./л, що збігається з попереднім результатом: $4,2 + 9,1 = 13,3$ мг-екв./л (відхилення 1,5%). Титру-

вання витяжки УТ-4 0,02н НСІ не дає стрибків рН.

Для зразка КВ УТМ-8 ($T_k = 1123$ К) картина змінюється на протилежну: титрування витяжки NaOH не дає стрибка рН, а НСІ – стрибок рН за рН = 5. Це дозволяє припустити ($pK = 14 - pN_{1/2} = 9$), що титрується сіль борної кислоти $Na_2B_4O_7$, кількість якої оцінюється приблизно 0,2 мг-екв./л. Для зразка ТГН-2м ($T_k = 2673$ К) аналогічна оцінка привела до результату за титруванням до вмісту $Na_2B_4O_7$ – 0,5 мг-екв./л. Зразок ТГН-Т 850 ($T_k=1123$ К) не титрується НСІ, але за кривою титрування NaOH можна допустити наявність у розчині карбонатної кислоти ($pK=pN_{1/2}=7,2$) у кількості 0,9 мг-екв./л. Титрування витяжок волокон ТГН-Т з $T_k > 1123$ К дозволило визначити вміст солей карбонатної кислоти 0,70; 0,50; 0,40; 0,37; 0,34; 0,30; 0,10 мг-екв./л для ТГН-Т з $T_k=1473$; 1623; 1873; 2073; 2173; 2273; 2673 К відповідно. Зіставлення результатів потенціометричного титрування та рН-метрії різних волокон дозволило виокремити схему процесу термообробки гідратцелюлозних волокон (рис. 2.2).

6. Мас-спектроскопічний аналіз. Як показали результати термічного мас-спектроскопічного аналізу (рис. 3.2), комплекси поверхневі оксидів карбону

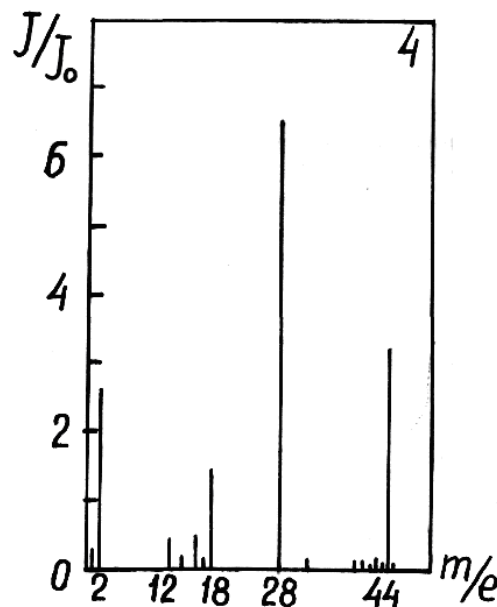


Рис. 3.2. Термічний мас-спектр вуглецевого волокна ТГН-2м за 1073 К.

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 вто-

ринних реакцій під час руйнування комплексів. За результатами термічного мас-спектрального аналізу знайдено, що для частинно-карбонізованого волокна УТ-4 залежність інтенсивностей піків $\xi = J(\text{CO})/J(\text{CO}_2)$ від логарифма температури випробувань (від 293 до 1073 К) носить лінійний характер, при цьому видалення продуктів піролізу рідинами H_2O , HCl , NaOH з поверхні ВВ приводить до зниження J та ξ . Термічний мас-спектр вуглецевого волокна ТГН-2м за 1073 К (рис. 3.2) виявив піки інтенсивності з масовими числами від 2 до 44 з максимальними піками за інтенсивністю віднесених до m/e 2, 18, 28, 44. З високою ймовірністю стверджено, що поруч із преципітацією кисню проходить процес утворення комплексів типу $[\text{C}_m\text{O}_n]$, з яких найпростішими будуть комплекси типу $[\text{C}(\text{O})]$, $[\text{C}(\text{O})_2]$. Комплекси C_sO_i перетворюються у C_iO_i і далі $[\text{C}(\text{O})_m]$, $[\text{C}_n(\text{O})_m]$, що доведено результатами енерго-мас-спектрального аналізу (рис. 3.3). У спектрі ГВ ТГН-Т 2400 за 303 К спостерігаються піки, які віднесені до масових чисел від 2 до 100: $2(\text{H}_2^+)$, $12(\text{C}^+)$, $14(\text{CH}_2^+)$, $16(\text{CH}_4^+)$, $18(\text{H}_2\text{O}^+)$, $28(\text{CO}^+)$, $40(\text{C}_3\text{H}_4^+)$, $44(\text{CO}_2^+)$, $45(\text{CO}_2\text{H}^+)$, $58(\text{C}_4\text{H}_{10}^+)$, $68(\text{C}_3\text{O}_2^+)$, $80(\text{C}_2\text{O})_2^+$, $88(\text{CO}_2)_2^+$, $100(\text{C}_3\text{H}_4)_2^+$, з максимальними піками за інтенсивністю, віднесеними до m/e $18(\text{H}_2\text{O}^+)$, $28(\text{CO}^+)$, $44(\text{CO}_2^+)$.

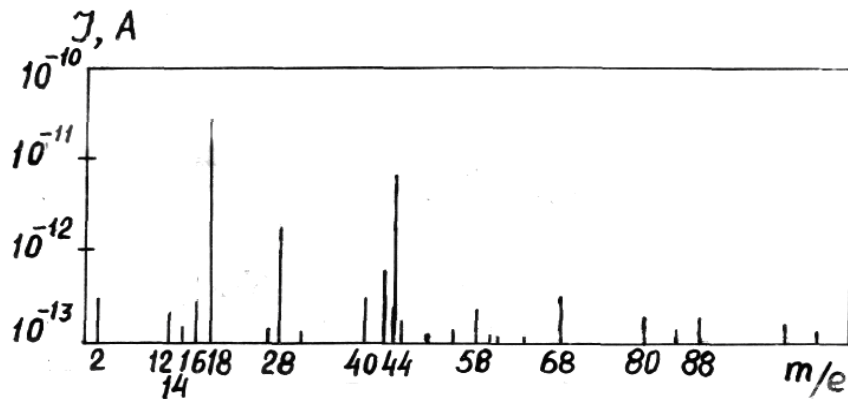


Рис. 3.3. Енерго-мас-спектр вуглецевого волокна ТГН-Т 2400 за 303 К.

Висновки до розділу 3

1. Розширені та узагальнені уявлення про перетворення та взаємодію антипіренів – сполук Р і В з карбоном поверхні вуглецевих волокон на стадії частинної карбонізації, карбонізації та графітації.
2. Розширені та узагальнені уявлення про перетворення та взаємодію

оксигену з карбоном поверхні вуглецевих волокон на стадіях термо-хімічної та хемо-механічної активації.

3. Виявлено, що проведення операції видалення з поверхні вуглецевого волокна сполук піролізу та хіміко-термічних перетворень антипіренів або покриття невідмитого волокна $\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$ складним чином змінюють фізико-хімію його поверхні, що відбивається на газовиділенні.

4. Показана залежність відношення інтенсивностей піків J(28) та J(44) від температури випробування, так температура 673K є характеристичною точкою, при якій для вихідного волокна різко зростає інтенсивність піків всіх масових чисел, а для мідненого волокна таке явище не спостерігається.

РОЗДІЛ 4

ТЕХНОЛОГІЯ ТА ФІЗИКО-ХІМІЯ МЕТАЛІЗАЦІЇ ПОВЕРХОНЬ ВИСОКОДИСПЕРСНИХ КАРБОНІЗОВАНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛО- КОН, ОТРИМАНИХ ЗА ХЕМО-МЕХАНІЧНОЮ АКТИВАЦІЄЮ

4.1. Структура та фазовий склад поверхневих шарів міднених карбонізованих вуглецевих волокон за модифікованою формальдегідною технологією

1. Відома формальдегідна технологія (ф) [255] хімічного міднення графітованих поверхонь шляхом відновлення йонів купруму (II) з водних розчинів CuSO_4 формальдегідом CH_2O у присутності лугу – натрій-калій тартрату. Недоліками відомого формальдегідного способу міднення графітованих поверхонь є те, що цей процес складний, багатостадійний і довго протікає у часі (10-20 год.). Міднення протікає лише на графітованих вуглецевих волокнах з виділенням $\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O} + \text{CuO}$. У більшості рецептів розчинів хімічного міднення вміст формальдегіду у кілька разів перевищує ту кількість, яка необхідна для хімічної реакції осадження міді, що пов'язано з участю частини CH_2O в лужному середовищі в реакції Канніцаро та з іншими процесами.

2. Процес міднення вимагає: очищення, травлення поверхні графітованих волокон концентрованою HNO_3 протягом 5 хв.; активації їх поверхні розчином SnCl_2 з концентрацією 37 г/л у кислому середовищі (40 мл/л конц. HCl); сенсibilізації поверхні розчином PdCl_2 з концентрацією 0,05-0,2 г/л у кислому середовищі (10 мл/л конц. HCl) за $\text{pH} \approx 3$.

3. Процес осадження міді на поверхню графітованих матеріалів (графітованих волокон та частинок порошку графіту) відбувається за такою технологією: підготовлена (очищення, травлення, активація, сенсibilізація) поверхня графітованого матеріалу оброблюється за 293 К у розчині, який містить (г/л): CuSO_4 – 15-50; NaK -тартрат – 140-200; NaOH – 150-220; Na_2CO_3 – 50-120; формалін – 15-50 [255]. Дослідження показали, що на товщину та якість мідного покриття за (ф) – технологією значно впливають такі суттєві чинники (мінорантний ряд за впливом): ефективність попередньої підготовки графітової

поверхні > час витримки графітованого вуглецевого матеріалу в розчині для металізації > концентрація CuSO_4 > концентрація формаліну. Кожна операція підготовки і міднення ГВ вимагає багаторазової промивки холодною та гарячою водою і фільтрації. Але через пасивацію поверхні міді межа нарощування мідного покриття із свіжого розчину не перевищує 75-78% від маси графітованого волокна.

4. Під час міднення високодисперсних карбонізованих волокон, отриманих за ХМА-технологією [160, 217], проблема пасивації поверхні міді набуває особливого значення у зв'язку з тим, що нанорозмірна металічна мідь, яка осідає на розвинуту поверхню КВ, має надвисоку каталітичну активність, викликаючи при цьому екзотермічні оксидаційні процеси утворення Cu_2O і CuO . Відновлення пасивованих плівок хімічним і електрохімічним способами показало, що вони складаються у більшості з Cu_2O , товщина якої під час міднення за кілька хвилин досягає 10-30 мкм, а під час промивання водою свіжоутвореного покриття міді шар Cu_2O зростає до 200-300 мкм. З електронної мікрофотографії поверхні КВ Текарм видно, що частинки шару $\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O} + \text{CuO}$ утворюються в окремих точках поверхні волокна і виростають до розмірів від 16×16 до 24×40 мкм з «ніжкою» 4-5 мкм, якою закріплена частинка до волокна.

5. Таким чином, мідне покриття на карбонізованих волокнах, що було отримане за відомою технологією, неоднорідне, важко відтворюється за властивостями, має різну товщину, немає нанометричних розмірів. Процес міднення таких волокон вимагає інтенсивного перемішування суспензії, тобто міднення відбувається в об'ємі розчину, а виділений водень сорбується частинками волокна, внаслідок чого частина КВ спливає на поверхню розчину, що вимагає їх постійного повернення в об'єм. Інтенсивне перемішування призводить до сильної аерації кисню повітря у розчин. Це приводить до утворення Cu_2O і CuO внаслідок відновлення міді та окиснення поверхні міді на волокні за схемами реакцій:



На стадії фільтрації міднених КВ спостерігається сильний розігрів маси, що прискорює процес окиснення високоактивної поверхні міді до Cu_2O за схемою:



6. Для зменшення явища пасивації поверхні міднених волокон запропоновані такі методи:

6.1. Технологічним досліджено вплив на формальдегідну технологію таких чинників: 1) *на стадії міднення* – підтримання рН розчину на рівні $12,5 \pm 0,3$; підтримання температури на рівні 293 ± 5 К; введення стабілізуючих добавок, наприклад натрій діетилдитіокарбонату – 5-10 мл; інтенсивне перемішування суспензії КВ у розчині міднення з барботуванням через розчин азоту; 2) *на стадії фільтрації металізованих волокон* – промивка волокон на фільтрі водним 5-7 % розчином формаліну з NaOH (до рН = 11,5-12), потім водою і ацетоном. Стабільність розчину металізації оцінювали за періодом індукції розкладу після введення 1 мл розчину PdCl_2 (1 г/л) в 50 мл розчину міднення за 298 К.

6.2. Багатошарові покриття КВ за однією технологією міднення.

6.3. Модифікація поверхні КВ різними реагентами.

6.4. Модифікація мідненої поверхні КВ різними реагентами.

6.5. Розробка твердофазного процесу міднення КВ.

6.6. Покриття поверхні КВ (перед мідненням) іншими металами Ni^0 Pb^0 Au^0 , Ag^0 та сполуками (PbS) і створення, таким чином, багатошарового покриття із різнорідних металів та сполук.

7. Виявлено, що на швидкість міднення найбільше впливає концентрація Cu^{2+} і додатків та лужність розчину. Стабільність розчину міднення залежить від концентрації CH_2O і додатків. Концентрацію CH_2O можна зменшити до 15-20 мл/л, при цьому стабільність розчину зростає, а швидкість міднення КВ зменшується. Введення таких операцій у технологію міднення дало можливість розробити модифіковану формальдегідну технологію (мф) [382]. Електронна мікрофотографія поверхні волокна підтвердила, що за модифікованою формальдегідною технологією міднення досягнуто рівномірне покриття на КВ.

8. На рис. 4.1 приведена X-дифрактограма карбонізованого волокна Текарм. Як видно з рис. 4.1, для непокритого карбонового волокна Текарм (наближеного за технологією отримання та властивостями до УТМ-8) спостерігається наноаморфна структура поверхневих шарів. Близька дифрактограма приведена в [175] для карбонового волокна УТМ-8, яка була знята на установках УРС-60 та ДРОН-3. Для непокритого карбонового волокна УТМ-8 після 3,3 хв. дроблення в МРП-1 спостерігається невелика нанометрична упорядкованість шарів з параметрами: $d(002) = 0,386$ нм і $L(002) = L_c = 0,614$ нм. При збільшенні часу дроблення в МРП-1 до 11 хв. упорядкованість турбостратної структури зростає, але її ступінь залишається малим.

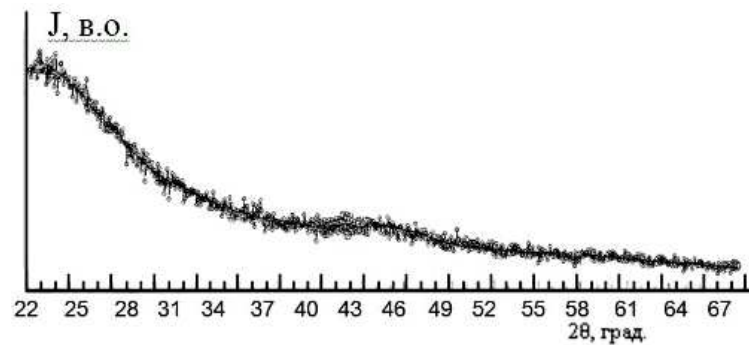


Рис. 4.1. Дифрактограма карбонізованого волокна Текарм після 3,3 хв. дроблення в МРП-1.

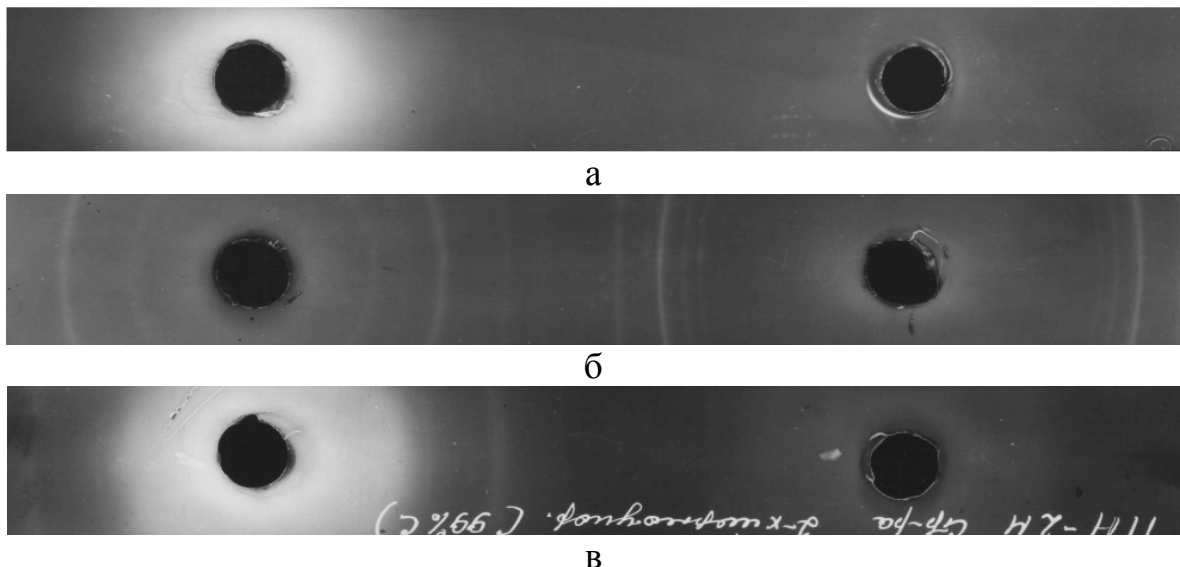


Рис. 4.2. Рентгенограми карбонізованого волокна УТМ-8 (а), волокна УТМ-8, яке покрите одним шаром міді за відомою формальдегідною технологією (ф) (б), графітованого волокна ТГН-2м (в).

Як для карбонізованого волокна Текарм, так і для УТМ-8, судити про розмір структурних елементів складно, тому що наявний значний вміст

аморфної фази карбону. X-дифрактограми, які зняті на дифрактометрі ДРОН-3 волокна УТМ-8, яке покрите міддю за відомою формальдегідною технологією [380], підтверджують, що на поверхні модифікованого карбонізованого високодисперсного волокна утворюються шари Cu^0 (hkl 111, 200, 220), Cu_2O (hkl 111, 220, 311, 222) та CuO (hkl 002, 200, 202, 113, 310, 222). На рис. 4.2 приведені рентгенограми карбонізованого за 1123 К волокна УТМ-8 (а) та графітованого за 2673 К волокна ТГН-2м (в). Як видно з рис. 4.2, для обох вихідних волокон (УТМ-8 та ТГН-2м) виявляється аморфна структура.

9. На рис. 4.3 приведена X-дифрактограма вуглецевого волокна УТМ-8, яке покрите одним (рис. 4.3а) або двома (рис. 4.3б) шарами міді за (мф) - технологією (мф), а на рис. 4.2б – рентгенограма волокна УТМ-8, покритого одним шаром міді за відомою (ф) - технологією [380]. Як видно з рис. 4.3а, склад одношарового покриття на вуглецевому волокні УТМ-8 має такі фази: Cu^0 (hkl 111, 002), Cu_2O (hkl 111, 002, 022) та CuO (hkl 020, 200, -131), при цьому максимальна інтенсивність піків відповідає Cu^0 (інтенсивність піка $J_5 = 100\%$ для $2\theta_5 = 43,174$ град.; $J_6 = 44\%$ для $2\theta_6 = 50,259$ град., решта Cu_2O ($J_2 = 17\%$ для $2\theta_2 = 36,287$ град.; $J_4 = 8\%$ для $2\theta_4 = 42,230$ град.; $J_7 = 4\%$ для $2\theta_7 = 61,186$ град.); CuO ($J_1 = 2\%$ для $2\theta_1 = 35,302$ град.; $J_3 = 1\%$ для $2\theta_3 = 38,646$ град.; $J_7 = 2\%$ для $2\theta_7 = 61,186$ град.). Сталі ґратки фази Cu^0 становлять: а, б, с = 0,36271(3)нм; $\gamma = 90$ град.; фази Cu_2O : а, б, с = 0,42803(10)нм; $\gamma = 90$ град.; фази CuO : а = 0,46840(0)нм; б = 0,51290(0)нм; с = 0,34250(0)нм; $\gamma = 99,5$ град. (табл.4.1).

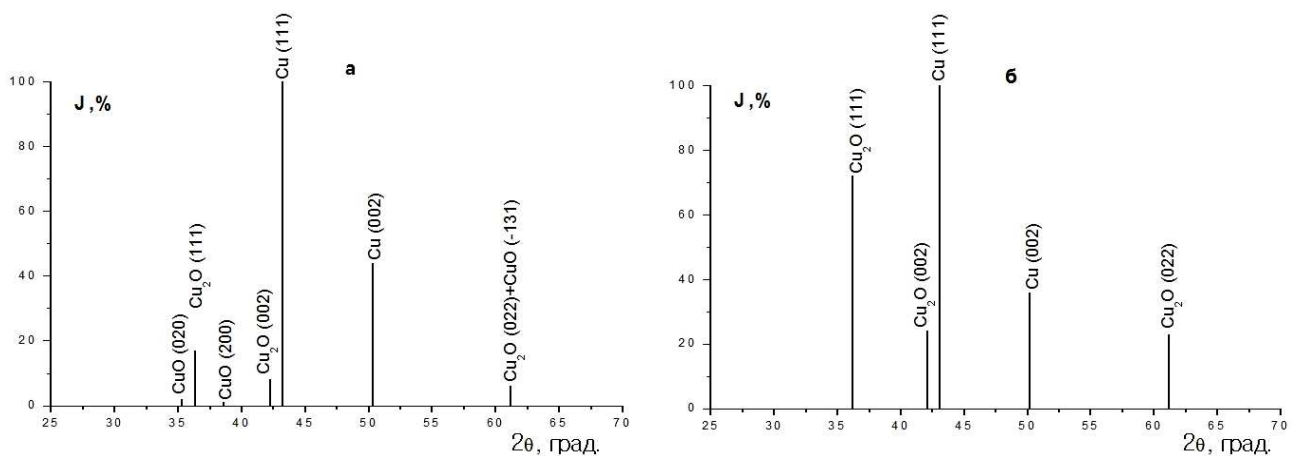


Рис. 4.3. Дифрактограма карбонізованого волокна УТМ-8, покритого одним (а) і двома (б) шарами міді за модифікованою формальдегідною технологією (мф).

Як видно з рис. 4.3б, для двошарового покриття на вуглецевому волокні УТМ-8 характерна відсутність рефлексів піків, що відносяться до CuO , але вміст Cu_2O збільшується, бо зростає інтенсивність піків відбиття (111) у $\sim 4,24$ рази, (002) \sim у 3 рази та (022) \sim у 5,75 рази, і зменшується J для (022) у 1,2 рази. Фазовий склад двошарового покриття є такий: Cu^0 (hkl 111, 002), Cu_2O (hkl 111, 002, 022), при цьому максимальна інтенсивність піків відповідає Cu^0 ($J_3 = 100\%$ для $2\theta_3 = 43,056$ град.; $J_4 = 36\%$ для $2\theta_4 = 50,150$ град.) та Cu_2O ($J_1 = 72\%$ для $2\theta_1 = 36,206$ град.; $J_2 = 24\%$ для $2\theta_2 = 42,100$ град.; $J_5 = 23\%$ для $2\theta_5 = 61,193$ град.). Сталі ґратки фази Cu^0 : а, b, с = 0,36352(2)нм; $\gamma = 90$ град.; фази Cu_2O : а, b, с = 0,42832(21)нм; $\gamma = 90$ град. (табл. 4.1).

У табл. 4.2 приведені результати фазового аналізу зразків карбонізованого волокна УТМ-8, яке покрите одним (табл. 4.2 (а)) або двома (табл. 4.2 (б)) шарами міді за модифікованою формальдегідною технологією (мф).

У табл. 4.2: 2θ – подвійний кут відбиття спектру; I – інтенсивність відбиття; d – розмір структурного елемента (експеримент); $d_{\text{розн.}}$ – розмір структурного елемента (розрахований).

Таблиця 4.1

Залежність параметрів ґратки від технології металізації карбонізованого
волокна УТМ-8

Технологія	Тип КВ	Сталі ґратки, нм							
		Cu^0				Cu_2O			
		нм			град.	нм			град.
		а	b	с	γ	а	b	с	γ
$\text{KB}+\text{Cu}^0(\text{мф})$	УТМ-8	0,36271	0,36271	0,36271	90	0,42803	0,42803	0,42803	90
$\text{KB}+\text{Cu}^0(\text{мф})+\text{Cu}^0(\text{мф})$	УТМ-8	0,36352	0,36352	0,36352	90	0,42832	0,42832	0,42832	90
$\text{KB}+\text{Cu}^0(\text{ц})$ з об'єму	-	0,36189	0,36189	0,36189	90	0,42729	0,42729	0,42729	90
$\text{KB}+\text{Cu}^0(\text{ц})$	УТМ-8	0,36244	0,36244	0,36244	90	0,42762	0,42762	0,42762	90
$\text{KB}+\text{Cu}^0(\text{ц})+\text{Cu}^0(\text{ц})$	УТМ-8	0,36253	0,36253	0,36253	90	0,42808	0,42808	0,42808	90
$\text{KB}+\text{Cu}^0(\text{ц})+\text{Cu}^0(\text{ц})+\text{Cu}^0(\text{ц})$	УТМ-8	0,36263	0,36263	0,36263	90	0,42857	0,42857	0,42857	90
$\text{KB}+\text{Cu}^0(\text{мф})+\text{Cu}^0(\text{ц})$	УТМ-8	0,36154	0,36154	0,36154	90	0,42694	0,42694	0,42694	90
$\text{KB}+\text{Cu}^0(\text{ц})+\text{Cu}^0(\text{мф})$	УТМ-8	0,36303	0,36303	0,36303	90	0,42985	0,43025	0,43025	90
$\text{KB}+\text{Cu}^0(\text{ц})+\text{Cu}^0(\text{ц})+\text{Cu}^0(\text{мф})$	УТМ-8	0,36292	0,36292	0,36292	90	0,43025	0,42985	0,42985	90
$\text{KB}+\text{Cu}^0(\text{ц})+\text{Cu}^0(\text{ц})+\text{Cu}^0(\text{мф})$	Текарм	0,36273	0,36273	0,36273	90	0,42859	0,42859	0,42859	90
$\text{KB}+\text{Cu}^0(\text{ц})+\text{ДЕДТК-натрію}$	Текарм					0,42865	0,42865	0,42865	90

Результати фазового аналізу зразків карбонізованого волокна УТМ-8 ($T_k=1123$ К), з мідним покриттям за модифікованою формальдегідною (мф) і цинковою (ц) технологіями (дифрактометр ДРОН-3.0)

Експеримент			Розрахунок (фазовий склад)					
2θ , град.	I, %	d, нм	Cu^0			Cu_2O		
			I, %	$d_{розр.}$, нм	hkl	I, %	$d_{розр.}$, нм	hkl
а) одношарове покриття за формальдегідною технологією: I(мф)								
35,302	2	0,2540				[2	0,2543	020]*
36,287	17	0,2474				17	0,2471	111
38,646	1	0,2328				[1	0,2323	200]*
42,230	8	0,2138				6	0,2140	002
43,174	100	0,2094	100	0,2094	111			
50,259	44	0,1814	46	0,1814	002			
61,186	6	0,1513				4	0,1513	022
61,186	6	0,1513				[3	0,1509	131]*
б) двошарове покриття за формальдегідною технологією: I(мф)+II(мф)								
36,206	72	0,2479				72	0,2473	111
42,100	24	0,2144				25	0,2142	002
43,056	100	0,2099	100	0,2099	111			
50,150	36	0,1817	46	0,1818	002			
61,193	23	0,1513				18	0,1514	022
в) двошарове покриття: перший шар – за формальдегідною, другий шар – за цинковою технологіями: I(мф)+II(ц)								
29,554	5	0,3020				8	0,3019	011
36,408	100	0,2466				100	0,2465	111
42,298	35	0,2135				36	0,2135	002
43,310	64	0,2087	63	0,2087	111			
50,440	27	0,1808	29	0,1808	002			
61,370	32	0,1509				26	0,1509	022
г) одношарове покриття за цинковою технологією: I(ц)								
29,495	9	0,3025				8	0,3019	011
36,396	100	0,2468				100	0,2465	111
42,186	29							
43,120	6							
50,256	3							
61,196	18							
73,809	5							
г) двошарове покриття: перший шар – за цинковою, другий шар – за формальдегідною технологіями: I(ц)+II(мф)								
36,128	2	0,2484				1	0,2484	111
43,031	100	0,2100	100	0,2096	111			
50,152	37	0,1817	46	0,1815	002			
73,809	23	0,1283	19	0,1283	022			
д) двошарове покриття за цинковою технологією: I(ц)+II(ц)								
29,417	1	0,3034				2	0,3027	011
36,262	28	0,2475				28	0,2472	111
42,154	8	0,2142				10	0,2140	002

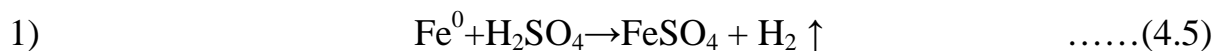
43,171	100	0,2094	100	0,2093	111			
50,302	45	0,1812	46	0,1813	002			
61,219	8	0,1513				7	0,1513	022
е) тришарове покриття: перший і другий шар – за цинковою, третій шар – за формальдегідною технологіями: I(ц)+II(ц)+III(мф)								
36,128	2	0,2484				1	0,2484	111
43,031	100	0,2100	100	0,2096	111			
50,152	37	0,1817	46	0,1815	002			
73,809	23	0,1283	19	0,1283	022			
є) тришарове покриття за цинковою технологією: I(ц)+II(ц)+III(ц)								
29,423	3	0,3033				5	0,3030	011
36,266	71	0,2475				70	0,2474	111
42,148	20	0,2142				25	0,2143	002
43,156	100	0,2094	100	0,2094	111			
50,288	42	0,1813	46	0,1813	002			
61,216	22	0,1513				18	0,1515	022
ж) чотиришарове покриття: перший, другий і третій шари – за цинковою, четвертий шар – за формальдегідною технологіями: I(ц)+II(ц)+III(ц)+IV(мф)								
36,128	1	0,2484				1	0,2484	111
43,031	100	0,2100	100	0,2096	111			
50,302	47	0,1812	46	0,1813	002			
73,809	23	0,1283	19	0,1283	022			

* CuO

4.2. Структура міднених карбонізованих вуглецевих волокон та фазовий склад поверхневих шарів за твердофазними технологіями

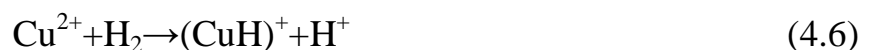
4.2.1. Твердофазна залізна технологія міднення

1. Запропонована технологія міднення дисперсій карбонізованих волокон у розчині $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ за допомогою порошку – відновника Fe^0 , який вносили у розчин під час інтенсивного змішування за 288-293 К, при цьому має місце низка хімічних та фізико-хімічних процесів:



2) фізико-хімічна адсорбція H_2 на поверхні карбонізованого волокна;

3) відновлення йонів Cu^{2+} активним воднем на поверхні карбонізованого волокна:



4) відновлення йонів Cu^{2+} ферумом:



2. Експериментально установлений оптимізований склад розчину мідніння за залізною технологією: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 100 г/л; H_2SO_4 (конц.) – 50 г/л (27,3 мл; густина $\rho=1,84$ г/см³); Fe^0 (порошок з розміром частинок $d \leq 50-100$ мкм) (розподілених за довжинами за законом Вейбулла) – 20 г/л; дисперсія карбонізованого волокна (УТМ-8) (довжина в межах $d=20-1200$ мкм з основною фракцією 100-160 мкм) – 20 г/л. За твердофазною технологією немає потреби у попередній підготовці поверхні карбонізованого волокна. Залізна технологія має такі стадії (приклад): приготування 1 л розчину $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (100 г/л) + H_2SO_4 (конц.) (50 г/л); внесення у розчин дисперсії карбонізованого волокна та змішування за 288-293 К до утворення однорідної маси; внесення за 288-293 К порошку Fe^0 (20 г/л) порціями протягом 0,5 год.; перемішування суспензії протягом 3 год., підтримуючи тепловий режим $T \leq 293$ К; фільтрація металізованої маси волокна; відмивка на фільтрі (безпосередньо після відтиску) водними розчинами формаліну або ронгаліту (5-7%), які містять NaOH (до $\text{pH}=12$) в об'ємі 600 мл, потім водою до проби $\text{pH}=7$ та ацетоном (250 мл). Як видно з вище наведеного, *твердофазна залізна технологія* мідніння карбонізованих волокон відмінна від відомої *формальдегідної технології*: простотою, економічністю та доступністю в цілому; відсутністю операцій попередньої підготовки поверхні волокна; відсутністю дорогих хімікатів, насамперед комплексоутворювачів – донорів лігандів [калій-натрій тартрату – сегнетової солі; натрій етилендіамінтетраацетату (ЕДТА) – трилону Б, триетаноламіну (ТЕА) тощо], які зв'язують Cu(II) в комплекси і, таким чином, утримують їх у лужному розчині, та активатора поверхні – PdCl_2 , підсилювача адгезії мідного покриття до карбонізованого волокна – $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ тощо); простотою технології та високою швидкістю операцій власне міднення; відновлюваністю та стабільністю результатів мідніння за якістю покриття, звідки й можливістю багаторазового використання розчину міднення з попередніми додатками $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ та H_2SO_4 до необхідних концентрацій тощо.

3. Разом з тим, залізна технологія мідніння має і суттєві недоліки, обумовлені низькою швидкістю розчинення порошку Fe^0 в H_2SO_4 порівняно зі

швидкістю власне міднення – відновлення йонів купруму, що приводить до

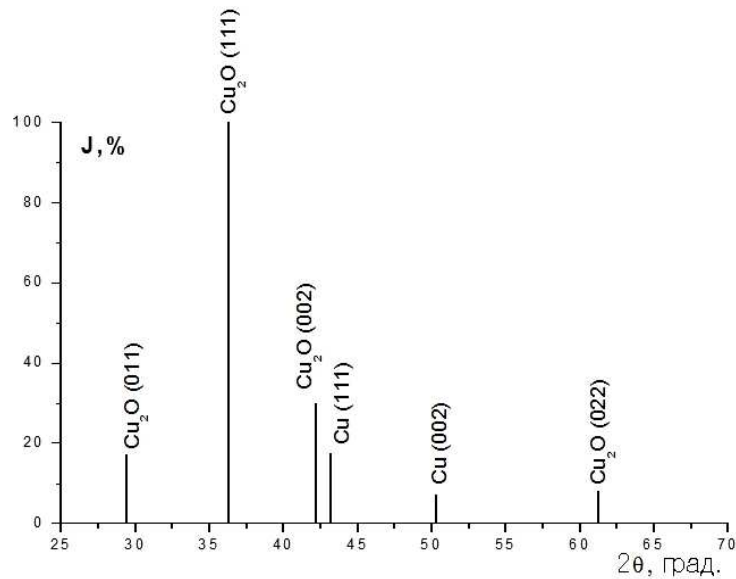


Рис.4.4. Дифрактограма карбонізованого волокна УТМ-8, покритого одним мідним шаром за залізною технологією.

плакування частини порошку Fe^0 міддю. Внаслідок чого міднені карбонові волокна містять значну кількість (8-15%) залишкового Fe^0 , покритого міддю, що негативно може впливати на процес вибіркового переносу міді у динамічному контакті пар тертя і, відповідно, на його трибологічні властивості. Окрім того, як видно з дифрактограми (рис. 4.4) КВ УТМ-8, покритого одним мідним шаром за залізною технологією, на поверхні карбонізованого волокна утворюється покриття $Cu^0 + Cu_2O$ зі значним вмістом Cu_2O .

4.2.2. Твердофазна цинкова технологія міднення

1. Дослідами знайдено, що практично всі перераховані недоліки формальдегідних технологій (ф) і (мф) [380] можуть бути усунені, якщо відновлення йонів купруму проводити цинковим порошком у сульфатнокислому розчині [383]. Ефект досягається за рахунок відновлення Cu^0 цинком за контактано-хімічним твердофазним механізмом в об'ємі розчину на міжфазній поверхні газ-рідина-тверде тіло за рахунок швидкого виділення активного водню та інтенсивного барботування його через весь шар суспензії [383]. Схему хімічних рівнянь за цинковою технологією (ц) міднення можна представити таким чином:





Рівняння (4.10)-(4.13) вказують на багатостадійність механізму міднення за цинковою технологією, що веде до зниження енергії активації процесу і, відповідно, до зниження оптимальної температури міднення.

2. Розроблена технологія [184, 187-192, 228, 236, 267] полягає в тому, що КВ обробляють у розчині, який містить 20-40 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,05-0,2 г/л ZnSO_4 , 18-35 мл/л H_2SO_4 (конц.), потім під час перемішуванні КВ з розчином у співвідношенні 20 г:1 л за 293 К, періодично додають частками по 1-2 г порошку Zn^0 протягом 0,5-1 год. до вмісту його у розчині 15-46 г/л, після чого продовжують обробку КВ за 293К протягом 0,5-1 год. перемішування, при цьому загальний час міднення складає 1-2 год. Суспензію мідненого КВ фільтрують, промивають на фільтрі водою до рН=7, потім ацетоном і висушують на повітрі. За рахунок введення ZnSO_4 досягається пришвидшення осадження міді, що обумовлено електролітичним механізмом процесу: необхідність створення у розчині міднення окисно-відновленої напівпари $\text{Zn}^0/\text{Zn}^{2+}$, що досягається за рахунок створення мінімальної вихідної концентрації йонів Zn^{2+} перед введенням Zn^0 . За цією технологією і рецептурою привісок міді на КВ складає від 73,3 до 208-250 мас.%. Дослідження цинкової технології показало, що можна за один цикл досягнути привісок міді на волокні (одношарове покриття) до 250% від маси КВ (за модифікованою формальдегідною технологією – до 75%).

3. Розроблена цинкова технологія міднення дозволяє: 1) не проводити попередню трудоміську підготовку поверхні КВ; 2) спростити процес міднення, виключивши використання формаліну; 3) зменшити багатостадійні операції підвищення змочуваності вуглецевої поверхні, травлення, активації і сенсibilізації поверхні дорогими реактивами; 4) значно зменшити багаточисленні промивки і сушки (формальдегідна технологія вимагає 10 операцій, цинкова – 3); 5) проводити процес на КВ та ГВ з $T_k=673-3273\text{K}$; 6)

пришвидшити процес міднення КВ (формальдегідна технологія 3-8 год., цинкова 1-2 год.) та скоротити загальну тривалість процесу (формальдегідна технологія 10-20 год., цинкова 2-3 год.); 7) зробити дешевшим процес за рахунок виключення коштовних реагентів та багаторазового використання розчину міднення; 8) підвищити хімічну і покривну однорідність та нанометричність покриття [(Cu⁰+Cu₂O+CuO) – за формальдегідною технологією; (Cu⁰+Cu₂O) – за цинковою технологією].

4. Ефект за цинковою технологією досягається за рахунок: відновлення Cu (II) цинком за контактнo-хімічним твердофазним механізмом; пришвидшення процесу осадження, застосовуючи ZnSO₄ для реалізації електролітичного механізму.

Дослідження поверхні КВ, підданого мідненню за (ц) - технологією, методом електронної мікроскопії показало, що поверхня рівномірно покрита шаром матеріалу. Як видно із дифрактограми карбонового волокна УТМ-8 (рис. 4.5), покритого одним (а), двома (б) та трьома (в) шарами за (ц) - технологією міднення, фазовий склад є таким: Cu⁰ (hkl 111, 002) + Cu₂O (hkl 011, 111, 002, 022), при цьому, під час збільшення кількості шарів, зростає інтенсивність відбивання для Cu⁰. Так, для одношарового покриття І(ц) на волокні УТМ-8 (рис. 4.5а) (табл. 4.2г) максимальна інтенсивність піків відповідала Cu₂O (J₂ = 100% для 2θ₂ = 36,264 град.; J₁ = 14% для 2θ₁ = 29,420 град.; J₃ = 28% для 2θ₃ = 42,156 град.; J₆ = 4% для 2θ₆ = 61,217 град.), а для Cu⁰ інтенсивність піків була менша (J₄ = 22% для 2θ₄ = 43,162 град.; J₅ = 9% для 2θ₅ = 50,295 град.). Сталі ґратки становили: для Cu₂O а, б, с = 0,42762(18) нм, γ = 90 град.; для Cu⁰ а, б, с = 0,36244(4) нм, γ = 90 град. При цьому, з об'єму розчину міднення під час покриття одним (першим) шаром КВ УТМ-8 за цинковою технологією методом фільтрації була видалена тверда фаза, склад якої містив Cu⁰ (hkl 111, 002), Cu₂O (hkl 011, 111, 002, 022) та неідентифіковане відбиття спектру з J₂ = 3% для 2θ₂ = 30,625 град. (рис. 4.6). Максимальна інтенсивність піків відповідала Cu⁰ (J₅ = 100% для 2θ₅ = 43,265 град.; J₆ = 45% для 2θ₆ = 50,389 град.) зі сталими ґратки: а, б, с = 0,36189(0) нм, γ = 90 град. Менша інтенсивність піків відповідала Cu₂O (J₁ = 3% для 2θ₁ = 29,579 град.; J₃ = 40% для 2θ₃ = 36,373 град.; J₄ = 13% для 2θ₄

= 42,260 град.; $J_7 = 13\%$ для $2\theta_7 = 61,311$ град.) (рис. 4.6) зі сталими ґратки: а, b, c = 0,42729(10)нм, $\gamma = 90$ град.

5. Для двошарового покриття I(ц)+II(ц) на волокні УТМ-8 (рис. 4.5б) (табл. 4.2 д) максимальна інтенсивність піків відповідала Cu^0 ($J_4=100\%$ для $2\theta_4=43,171$ град.; $J_5=45\%$ для $2\theta_5=50,302$ град.) зі сталими ґратки: а, b, c = 0,36253(4) нм, $\gamma = 90$ град., а для Cu_2O інтенсивність піків була значно менша ($J_1=1\%$ для $2\theta_1=29,417$ град.; $J_2=28\%$ для $2\theta_2=36,262$ град.; $J_3=8\%$ для $2\theta_3=42,154$ град.; $J_7= 8\%$ для $2\theta_7 = 61,219$ град.) зі сталими ґратки: а, b, c = 0,42808(18) нм, $\gamma = 90$ град.

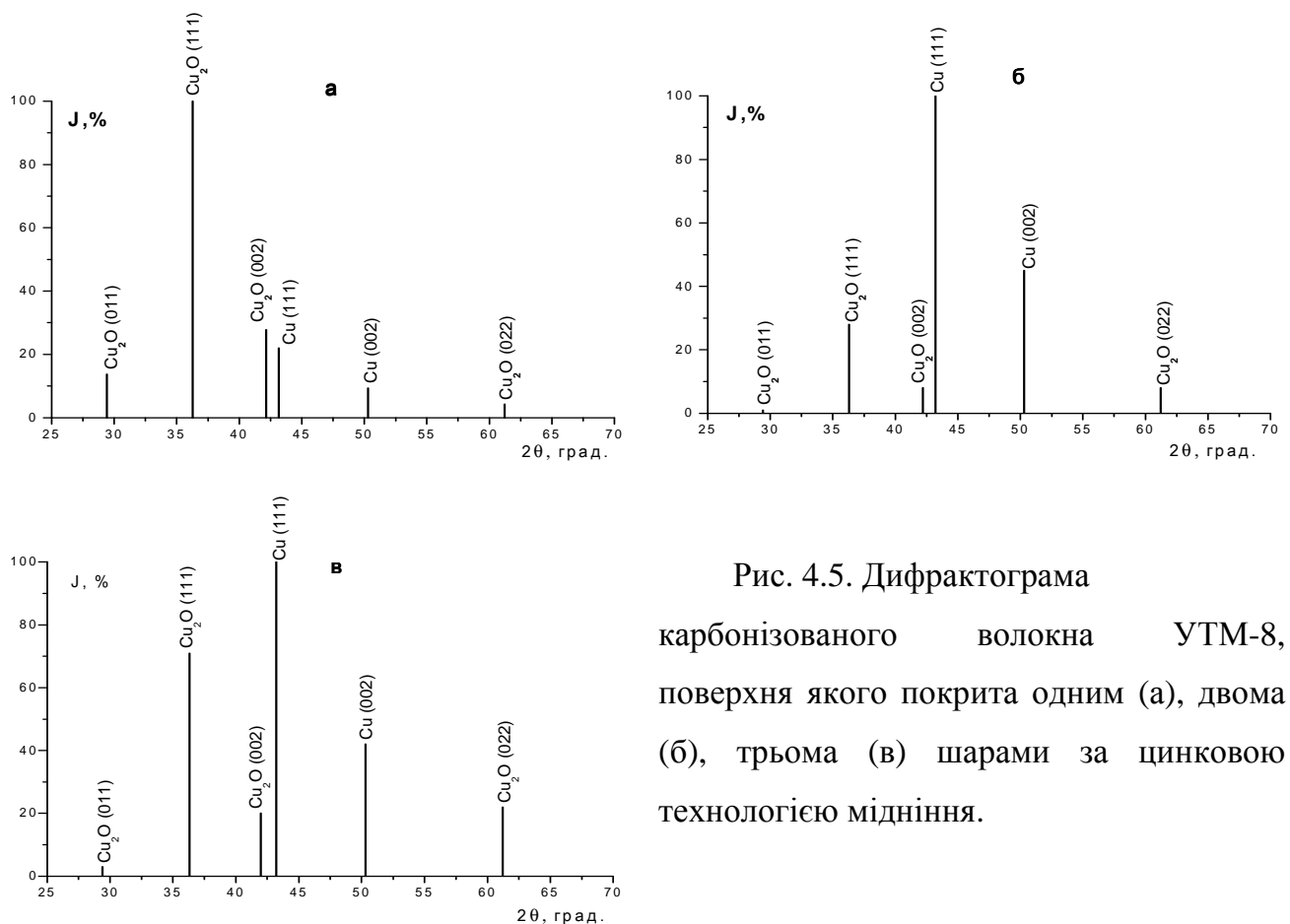


Рис. 4.5. Дифрактограма карбонізованого волокна УТМ-8, поверхня якого покрита одним (а), двома (б), трьома (в) шарами за цинковою технологією мідніння.

6. Для тришарового покриття I(ц)+II(ц)+III(ц) на волокні УТМ-8 (рис.4.5в), (табл. 4.2є) максимальна інтенсивність піків також відповідала Cu^0 ($J_4 = 100\%$ для $2\theta_4 = 43,156$ град.; $J_5 = 42\%$ для $2\theta_5 = 50,288$ град.) зі сталими ґратки: а, b, c = 0,36263(5) нм, $\gamma = 90$ град. Для Cu_2O інтенсивність піків була значно менша ($J_1 = 3\%$ для $2\theta_1 = 29,423$ град.; $J_2 = 71\%$ для $2\theta_2 = 36,266$ град.; $J_3 = 20\%$ для $2\theta_3 = 42,148$ град.; $J_6 = 22\%$ для $2\theta_6 = 61,216$ град.) (рис. 4.5в) зі сталими ґратки: а, b, c = 0,42857(8) нм, $\gamma = 90$ град.

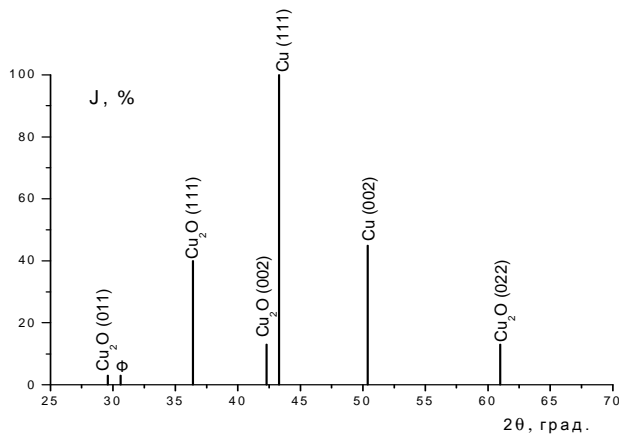
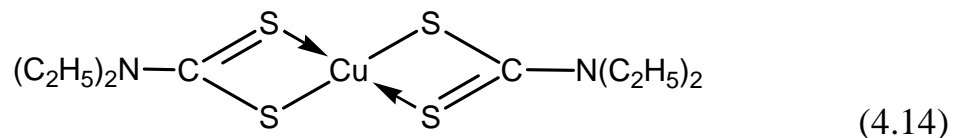


Рис. 4.6. Дифрактограма твердої фази, видаленої з об'єму розчину міднення під час покриття одним (першим) шаром карбонізованого волокна за цинковою технологією міднення.

Таким чином, вміст фази Cu_2O , максимальний для одношарового покриття, значно зменшується для двошарового покриття і знову зростає для тришарового покриття за цинковою технологією.

4.3. Інші методи зменшення пасивації поверхні під час міднення карбонізованого волокна

4.3.1. Зменшення пасивації поверхні мідненого волокна за рахунок синтезу мідного комплексу діетилдитіокарбонатної кислоти:



на волокні Текарм (аналог УТМ-8) (рис. 4.7) дала такі результати: фазовий склад поверхні мідненого КВ складався виключно з Cu_2O (hkl 111, 002, 022, 113) (рис. 4.7), при цьому максимальна інтенсивність піків відповідала Cu_2O ($J_6 = 100\%$ для $2\theta_6 = 36,261$ град.; $J_7 = 35\%$ при $2\theta_7 = 42,129$ град.; $J_8 = 26\%$ при $2\theta_8 = 61,226$ град.; $J_9 = 19\%$ для $2\theta_9 = 73,372$ град.). Сталі ґратки фази Cu_2O

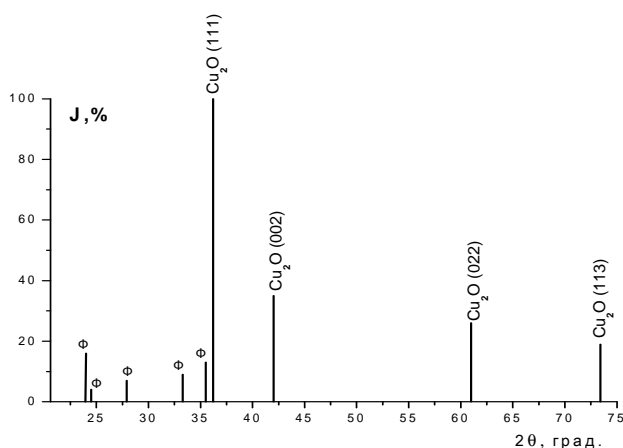


Рис. 4.7. Дифрактограма карбонізованого волокна Текарм, покритого одним шаром за допомогою мідного комплексу діетилдитіокарбонатної кислоти за цинковою технологією міднення.

становили: $a, b, c = 0,42865(3)$ нм, $\gamma = 90$ град. Неіндексовані відбитки спектру в межах $J_{1-5} = 4-16\%$ відносилися до $2\theta_1 = 23,945$ град.; $2\theta_2 = 24,481$ град.; $2\theta_3 = 27,858$ град.; $2\theta_4 = 33,279$ град.; $2\theta_5 = 35,548$ град. і з великою ймовірністю їх можна віднести до мідного комплексу діетилдитіокарбоматової кислоти.

4.3.2. Зменшення пасивації поверхні мідненого карбонізованого волокна ніколюванням

1. Технологія ніколювання поверхонь із розчинів, які містять гіпофосфіт, присвячені роботи [97-103]. Аналіз цих робіт показав, що узагальнений склад розчинів ніколювання зводиться до складів: сіль ніколу 5-250 моль/л (частіше 50-200 моль/л); гіпофосфіт 15-650 моль/л (частіше 100-300 моль/л); буферні речовини, ліганди, для Ni(II); стабілізатори та інші добавки.

Із солей ніколу частіше всього використовують хлориди або сульфати, а також ацетати, сульфонат, карбонат та інші. Склади ніколювання містять: 6-50 г/л $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ або 22-30 г/л $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 8-70 г/л $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $(\text{CH}_3\text{COO})\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 5-100 г/л інших додатків. Технологічні параметри: $\text{pH}=4-11$, $T=328-373$ К. Для цих складів і технологічних параметрів досягають швидкості ніколювання 1,5-25,0 мкм/год.

2. Відомі два види розчинів хімічного ніколювання: кислі ($\text{pH}=4-6$) та лужні ($\text{pH}=8-11$). Експериментально виявлено, що хімічне ніколювання поверхонь діелектриків КВ з кислих розчинів протікає дуже повільно і неефективно, так як відбувається утворення металічного ніколу в об'ємі розчину. Знайдено, що осаджування Ni^0 на карбонові волокна відбуваються з лужних розчинів, при цьому підготовка поверхні карбонізованого волокна УТМ-8 та графітованого волокна ТГН-2м, як і під час їх мідніння за формальдегідною технологією, має значний вплив на подальший процес ніколювання.

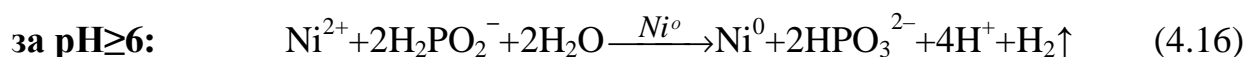
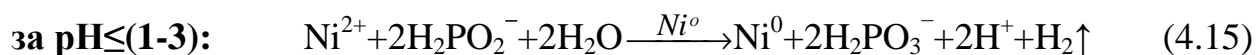
3. Розроблена технологія ніколювання карбонізованих волокон з такими операціями (у розрахунку на 10 г дисперсії КВ): **1) підготовка поверхні:** знежирювання у лужному розчині (30% NaOH) 500 мл протягом 10-15 хв.; хімічне розтравлення поверхні розчином: H_2SO_4 (80% конц.) – 300 мл + HF (40% конц.) – 150 мл протягом 5-10 хв.; сенсibiliзація у розчині NaH_2PO_2

(150 г/л) за 363 К протягом 5-10 хв.; кожну операцію завершували фільтруванням та промивкою водою на фільтрі; **2) власне ніколювання:** а) склад розчину ванни: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 15-50 г/л (оптимально 30 г/л); винна кислота: 20-60 г/л (35 г/л); NaH_2PO_2 : 20-60 г/л (35 г/л); NH_4Cl : 15-50 г/л (30 г/л); NH_4OH (25% конц.): до $\text{pH}=8,5-9,5$ ($\text{pH}=9,0$); алільна похідна сполука: 15-20 мл (18 мл); б) технологія: в 1 л розчину, який містив NiCl_2 , винну кислоту, NH_4Cl , вносили 20 г КВ з попередньою свіжо приготовленою поверхнею за (1); нагрівали розчин до 370 ± 2 К і під час перемішування (нагрітий до 358 ± 5 К) додавали насичений розчин NaH_2PO_2 частками протягом 2,0-2,5 год.; далі вводили алільну похідну сполуку; далі за 310 ± 2 К вводили NH_4OH , підтримуючи $\text{pH}=9,0 \pm 0,5$ розчину; перемішували, підтримуючи температуру розчину 310 ± 2 К протягом 3 год. під час щільності завантаження ванни 20 г дисперсії КВ в 1 л розчину; потім розчин з КВ з (Ni^0+P) -покриттям фільтрували, промивали водою та ацетоном на фільтрі та висушували за 323 ± 10 К.

3) Амоніак забезпечував буферність розчину, необхідну для досягнення відносно високої та сталої швидкості нікелювання (2,5 мкм/год.). У вище наведених складах розчину та технології покриття на КВ уявляє собою сплав (Ni^0+P) , який містить до 3-12% (у лужних розчинах з $\text{pH}=8-9$ – 3-7%) Р, у вигляді перенасиченого твердого розчину фосфору в ніколі кристалічної будови. Привіс покриття (Ni^0+P) досягав 25-75% мас. від маси КВ.

4. Хімізм процесу ніколювання з гіпофосфітним відновником.

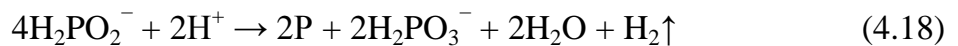
Гіпофосфіт відновлює йони Ni^{2+} за pH розчину більше 3. Реакції відновлення можна записати у загальному вигляді так:



У сильнолужних розчинах у реакції відновлення гіпофосфіт використовується з високою ефективністю:



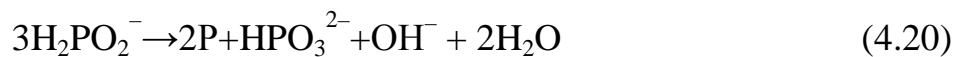
Гіпофосфіт витрачається також на утворення фосфору, який включається у вигляді сплаву (Ni^0+P) у покриття на поверхні карбонізованого волокна:



З високою ймовірністю можлива реакція з менше ефективним використанням гіпофосфіту:



але у сильнолужних розчинах під час осадження Ni^0 на КВ використання гіпофосфіту більш ефективне:



Фактично під час процесу ніколювання КВ (рН=4-12) витрачається біля 3-х молей гіпофосфіту на 1 моль відновленого ніколу Ni^0 (більше 4 г NaH_2PO_2 на 1 г покриття). Коефіцієнт використання гіпофосфіту, який враховує реакції утворення Ni^0 та P, для практичних розчинів ніколювання складає 70-90%. Решта гіпофосфіту каталітично розкладається на поверхні покриття ($\text{Ni}^0 + \text{P}$) через гідролітичне окиснення H_2PO_2^- до H_2PO_3^- .

4.4. Структура та фазовий склад багат шарового покриття на поверхнях карбонізованих волокон за двома технологіями мідніння

1. Двошарове покриття. Відновлення міді у поверхневих шарах металізованого карбонізованого волокна можна досягнути за рахунок двошарового покриття почергово за (мф) і (ц) або (ц) і (ф) технологіями. Рис. 4.8 показує на зміну фазового складу покриття за такими маніпуляціями. Як видно з рис. 4.8а (табл. 4.2 в), для двошарового покриття I(мф)+II(ц) на карбонізованому волокні УТМ-8, яке утворене за (мф) (перший шар) та (ц) (другий шар) технологіями, зменшується вміст фази Cu^0 і збільшується вміст фази Cu_2O порівняно з двошаровим покриттям за (мф) (рис.4.3б) (табл. 4.2 б) або (ц) (рис. 4.5б) (табл. 4.2 д) технологіями. Фази склалися з Cu_2O (hkl 011, 111, 002, 022) та Cu^0 (hkl 111, 002). Максимальна інтенсивність піків відповідала Cu_2O ($J_1 = 5\%$ для $2\theta_1 = 29,554$ град.; $J_2 = 100\%$ для $2\theta_2 = 36,408$ град.; $J_3 = 35\%$ для $2\theta_3 = 42,298$ град.; $J_6 = 32\%$ для $2\theta_6 = 61,370$ град.) (рис. 4.8а), (табл. 4.2 в) зі сталими ґратки: а, б, с = 0,42694(3) нм, $\gamma = 90$ град., а для Cu^0 інтенсивність піків була менша ($J_4 = 64\%$ для $2\theta_4 = 43,310$ град.; $J_5 = 27\%$ для $2\theta_5 = 50,440$ град.) зі сталими ґратки: а, б, с = 0,36154(0)нм, $\gamma = 90$ град.

Як видно з рис. 4.8б (табл. 4.2 г), для двошарового покриття I(ц)+II(мф) на

карбонізованому волокні УТМ-8, яке утворено за (ц) (перший шар) та (мф) (другий шар) технологіями, домінує фаза Cu^0 (hkl 111, 002, 022) з максимальною інтенсивністю ($J_2=100\%$ для $2\theta_2= 43,031$ град.; $J_3= 37\%$ для $2\theta_3 = 50,152$ град.; $J_4 = 23\%$ для $2\theta_4 = 73,809$ град.) зі сталими ґратки: а, б, с = 0,36303(16) нм, $\gamma = 90$ град. На дифрактограмі рис. 4.8б виявлений лише один пік малої інтенсивності Cu_2O (hkl 111) ($J_1 = 2\%$ для $2\theta_1 = 36,128$ град.) зі сталими ґратки: а, б, с = 0,43025(0) нм,

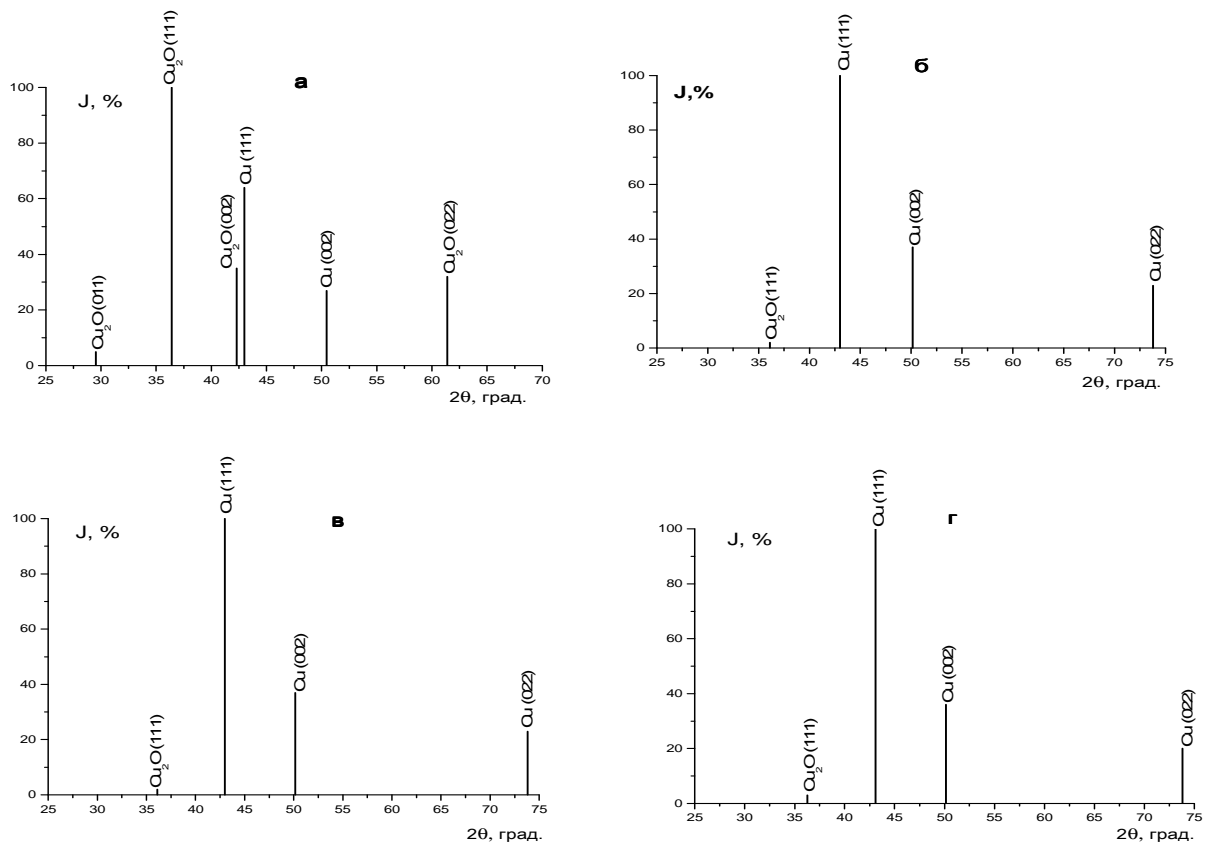


Рис. 4.8. Дифрактограма карбонізованого волокна УТМ-8 (а, б, в) і Текарм (г), покритого двома шарами: за модифікованою формальдегідною (перший шар) та цинковою (другий шар) технологіями (а); за цинковою (перший шар) та модифікованою формальдегідною (другий шар) технологіями (б); трьома шарами: за цинковою (перший і другий шари) та модифікованою формальдегідною (третій шар) технологіями (в, г) мідніння.

$\gamma = 90$ град. (табл. 4.1). Порівняння даних табл. 4.2 в та табл. 4.2 г явно підтверджує, що відновлення Cu^0 відбувається, якщо покриття волокна здійснюється у послідовності нанесення шарів: I(ц)+II(мф).

2. Тришарове покриття. Якщо карбонове волокно УТМ-8 покрито трьома шарами [I(ц)+II(ц)+III(мф)], то вміст фази Cu^0 ще більше зростає (рис. 4.8в)

(табл. 4.2 е), при цьому ця дифрактограма близька до дифрактограми, що зображена на рис. 4.8б (табл. 4.2 г): домінує фаза Cu^0 (hkl 111, 002, 022) з максимальною інтенсивністю ($J_2 = 100\%$ для $2\theta_2 = 43,031$ град.; $J_3 = 37\%$ для $2\theta_3 = 50,152$ град.; $J_4 = 23\%$ для $2\theta_4 = 73,809$ град.) зі сталими ґратки: $a, b, c = 0,36292(16)$ нм, $\gamma = 90$ град. На дифрактограмі виявлений лише один пік малої інтенсивності Cu_2O (hkl 111) ($J_1 = 2\%$ для $2\theta_1 = 36,128$ град.) зі сталими ґратки: $a = 0,43025(0)$ нм, $b, c = 0,42985(0)$ нм, $\gamma = 90$ град.).

Аналогічна діаграма і аналіз відносяться для карбонізованого волокна Текарм з тришаровим покриттям I(ц)+II(ц)+III(мф) (4.8г).

Тришарове покриття на карбонізованому волокні Текарм (перший і другий шари – за цинковою, а третій – за модифікованою формальдегідною технологіями) складається (рис. 4.8г) майже з однієї фази Cu^0 (hkl 111, 002, 022) з максимальною інтенсивністю піків $J_2=100\%$ для $2\theta_2= 43,110$ град.; $J_3=36\%$ для $2\theta_3=50,297$ град.; $J_4=20\%$ для $2\theta_4=73,809$ град. зі сталими ґратки: $a, b, c = 0,36273(15)$ нм, $\gamma=0$ град. (табл. 4.1); на дифрактограмі (рис. 4.8г) спостерігається один пік малої інтенсивності, що віднесений до Cu_2O (hkl 111): $J_1=3\%$ для $2\theta_1=36,273$ град. (сталі ґратки: $a, b, c = 0,42859(0)$ нм, $\gamma=90$ град.).

Таким чином, чергування покриття КВ міддю за цинковою, а потім модифікованою формальдегідною технологіями приводить до майже повного відновлення Cu_2O : домінує фаза Cu^0 .

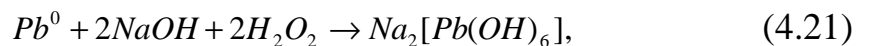
Ці процеси відбуваються в однаковій мірі на двох типах карбонізованих волокон УТМ-8 (рис. 4.8а, б, в) і Текарм (рис. 4.8г), які відрізняються вихідними гідратцелюлозними органічними волокнами і технологією термообробки.

3. Якщо карбонове волокно покрито чотирма шарами I(ц)+II(ц)+III(ц)+IV(мф) (перші три шари – за цинковою технологією, четвертий шар – за модифікованою формальдегідною технологією), то практично Cu_2O повністю відновлюється (табл. 4.2.ж): домінує фаза Cu^0 (hkl 111, 002, 022) з максимальною інтенсивністю $J_2 = 100\%$ для $2\theta_2 = 43,031$ град.; $J_3 = 47\%$ для $2\theta_3 = 50,302$ град.;

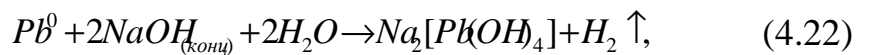
$J_4 = 23\%$ для $2\theta_4 = 73,809$ град. та Cu_2O (hkl 111) із інтенсивністю $J_1 = 1\%$ для $2\theta_1 = 36,128$ град.

4.5. Модифікація мідного покриття поверхні карбонізованого вуглецевого волокна нанокристалічними частинками халькогенідами металів

1. Пошук технології отримання нанокристалічних частинок PbS здійснювали за [16-19], отримуючи натрій гідроксиплюмбат під час взаємодії свинцю з лугами в присутності сильних окисників:

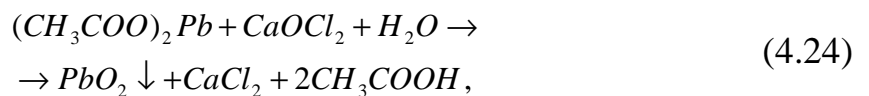


або натрій гідроксиплюмбіт під час взаємодії свинцю з концентрованим розчином лугу:

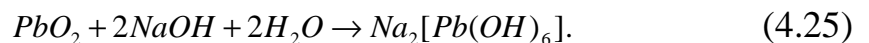


з яких, під час взаємодії з тіосечовиною, отримували PbS .

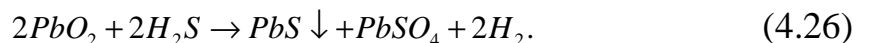
Іншим шляхом на першому етапі отримували PbO_2 :



а на другому етапі отримували натрій гідроксиплюмбат:



Безпосередньо отримували PbS при взаємодії:

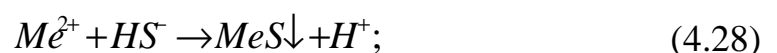


За цими технологіями нанокристалічного PbS одержати не вдалося.

2. Тому, синтез сульфідів металів Pb , Sn , Cu та інших халькогенідів, наприклад, селенідів та телуридів, здійснювали за тіосечовинною технологією у лужному середовищі під час додаванні тіосечовини до ацетату металу.

За цією технологією можливі такі процеси:

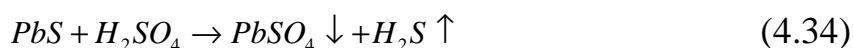
• **розклад тіосечовини** у лужному середовищі з утворенням йонів HS^- та сульфїду металу (MeS):



б) Хімічне покриття КВ плюмбум сульфідом включає: **хімічне травлення поверхні КВ** у розчині хромової суміші (90 г/л $K_2Cr_2O_7$ у 80%-вій H_2SO_4); 50 г КВ у 600 мл суміші витримували протягом 15 хв., а потім промивали водою; **сенсibilізація поверхні КВ** у розчині $SnCl_2$ (120 г/л $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 0,7М розчині HCl); 50 г КВ у 600 мл розчину витримували протягом 5 хв., а потім промивали водою; **активація поверхні КВ** у розчині тіосечовини (60 г/л); 50 г КВ у 600 мл розчину витримували протягом 20 хв.; **покриття поверхні КВ** у ванні за технологією, яка описана у п. 1. У розчин $Na_2[Pb(OH)_4]$ (38 г $Pb(As)_2$ + 30 г $NaOH$) занурювали 50 г КВ, приготовленого попередньо у відповідності з вищенаведеною методикою, під час інтенсивного перемішування вносили приготовлений розчин тіосечовини (20-30 г) і нагрівали повільно до кипіння протягом 1 год., потім залишали суспензію охолоджуватися і відфільтровували КВ, промивали водою, сушили на повітрі. Збільшення маси становило $\sim 26 \pm 1$ г ($52 \pm 2\%$ до КВ).

в) Хімічне покриття мідненого за цинковою технологією КВ плюмбум сульфідом здійснювали без попередньої підготовки поверхні мідненого волокна за умови, коли покриття КВ PbS здійснювали одразу ж після мідніння; отримуючи двохшарове покриття КВ ($Cu^0 + Cu_2O$) (I шар) + PbS (II шар). У цьому випадку технологія покриття міддю і потім PbS не мала ніяких особливостей у порівнянні з описаними методиками для окремих покриттів: Cu^0 (ц) та PbS .

г) Мідніння за цинковою технологією КВ, попередньо покритого PbS : КВ покривали PbS за технологією п. 2; $[КВ + PbS]$ свіжоприготовлене (без сушки) піддавали міднінню за цинковою технологією за умови, що мідніння здійснювали негайно після покриття КВ PbS , при цьому прагнули уникнути процесу взаємодії PbS з H_2SO_4 з виділенням $H_2S \uparrow$, який залежав від концентрації H_2SO_4 і температури за рівняннями:



З цією метою використовували 1/2 кількості H_2SO_4 , що приписана технологією покриття КВ PbS (п. 2), та підтримували тепловий режим розчину з температурою $T < 303$ К, відповідно процес здійснювали повільно (у 2-4 рази довше за технологію п. 3).

д) **Стабільні покриття утворюються також на КВ** під час використання алюмінієвої пудри за такими складами: КВ (20 г) + Al^0 -пудра (10 г); • КВ (20 г) + (Cu^0+Cu_2O) (ц) + Al^0 -пудра (10 г); • КВ (20 г) + Al^0 -пудра (10 г) + 15 г AlF_3 ; КВ (20 г) + Al^0 -пудра (10 г) + PbS (20 г) + (Cu^0+Cu_2O) (15 г) тощо.

е) **За реакціями (4.27)-(4.33) в об'ємі розчину** та на поверхні карбонового волокна отримали нанокристалічні частинки PbS. Крім того, такі частинки добре осідали на омідненому карбоновому волокні, утворюючи щільне покриття, та на покритті PbS на волокні під час міднення утворювався щільний шар Cu^0 або Cu^0+Cu_2O . За X-променевим аналізом отримали дифрактограми: 1) *карбонізованих волокон УТМ-8* (рис. 4.9а) і *Текарм* (рис. 4.9б), покритих одним шаром PbS; 2) *твердої фази*, видаленої з об'єму розчину під час нанесення PbS на карбонізоване волокно (рис. 4.10); 3) *карбонізованих волокон УТМ-8* (рис. 4.11а) і *Текарм* (рис. 4.11б), покритих двома шарами: I(PbS)+ $[Cu^0+Cu_2O]$ (II(ц)); 4) *карбонізованих волокон Текарм* (рис. 4.11в) і *УТМ-8* (рис. 4.11г), покритих двома шарами: а) PbS (I)+ $[Cu^0+Cu_2O]$ (II) (мф) – технологією (рис. 4.11в); б) $[Cu^0+Cu_2O]$ I(мф)+PbS (II) (рис. 4.11г); 5) *твердої фази*, видаленої з об'єму розчину міднення під час нанесенні PbS на карбонізоване волокно з покриттям $[Cu^0+Cu_2O]$ за (мф) - технологією (рис. 4.12); б) *карбонізованого волокна УТМ-8*, покритого трьома шарами (рис. 4.13): а) $[Cu^0+Cu_2O]$ I(мф)+ $[Cu^0+Cu_2O]$ II(мф)+PbS (III) (рис. 4.13а); б) $[Cu^0+Cu_2O]$ I(ц)+ $[Cu^0+Cu_2O]$ II(ц)+PbS (III) в) $[Cu^0+Cu_2O]$ I(мф)+ (рис. 4.13б); $[Cu^0+Cu_2O]$ II(ц)+PbS (III) (рис. 4.13в); г) $[Cu^0+Cu_2O]$ I(ц)+ $[Cu^0+Cu_2O]$ II(мф)+PbS (III) (рис. 4.13г).

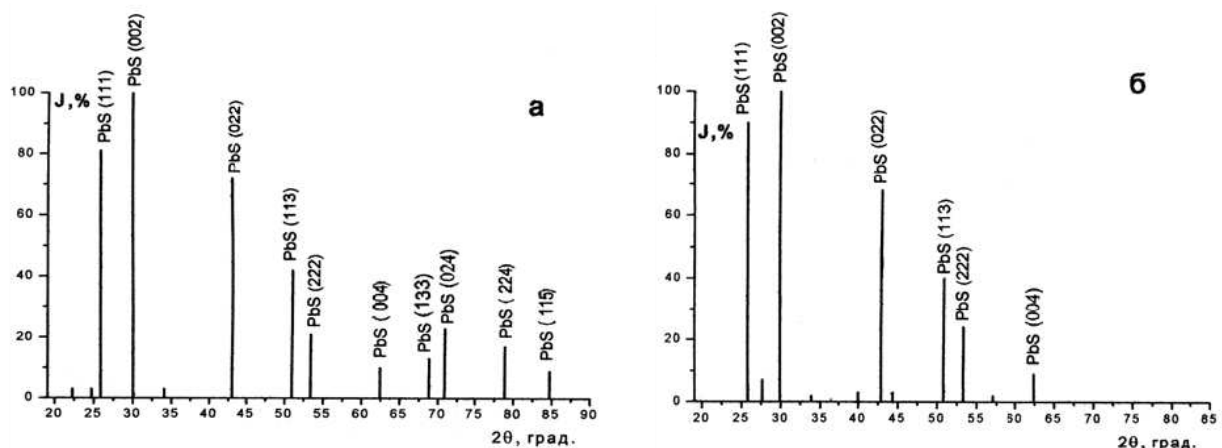


Рис. 4.9 Дифрактограма

карбонізованого волокна УТМ-8 (а) і Текарм (б), покритого PbS.

На рис. 4.9а приведена дифрактограма карбонізованого волокна УТМ-8 покритого одним шаром PbS. Як видно з рис. 4.9а, покриття має таку основну фазу PbS [hkl (у порядку зменшення інтенсивності піка) 002, 111, 022, 113, 024, 222, 224, 133, 004, 115] з інтенсивностями піків $J_i(\%) = 100; 81; 72; 42; 23; 21; 17; 13; 10; 9$ відповідно та подвійними кутами $2\theta_i(\text{град.}) = 29,993; 25,876; 42,935; 50,899; 70,864; 53,335; 78,866; 68,819; 62,434; 84,743$ відповідно. Неідентифіковані відбиття спектру $2\theta_i(\text{град.})=22,283 (J_i=3\%); 24,689 (J_i=3\%); 34,038 (J_i=3\%)$ віднесено до комплексів тіосечовини з Pb [Pb (Ar)] та його оксидами PbO (Ar), PbO₂(Ar), що утворилися при розкладі Pb(OH)₂. Параметри ґратки PbS: a,b,c=0,59459(15) нм, $\gamma=90^\circ$ (табл. 4.3).

На рис. 4.9б приведена дифрактограма карбонізованого волокна Текарм, покритого одним шаром PbS. Як видно з рис. 4.9б, покриття має основну фазу PbS [hkl 002, 111, 022, 113, 222, 004] з інтенсивностями піків $J_i (\%)= 100, 90, 68, 40, 24, 9$ відповідно та $2\theta_i(\text{град.}) = 29,878; 25,805; 42,868; 50,817; 53,278; 62,379$ відповідно. Неідентифіковані відбиття спектру $2\theta_i(\text{град.}) = 27,676 (J_i=7\%); 33,856 (2\%); 36,471 (1\%); 39,972 (3\%); 44,372 (3\%); 57,035 (2\%)$ град. Параметри ґратки PbS: a,b,c =0,59656 (27) нм; $\gamma=90^\circ$ (табл. 4.3). Порівняння рис. 4.9а і рис. 4.9б та даних табл. 4.3 приводить до висновків, що стан поверхонь карбонізованих за 1123К волокон, що утворилися за відмінними технологіями впливають на стан як основної фази PbS, так і комплексів Pb (Ar) та PbO (Ar), PbO₂ (Ar). Для підтвердження цього висновку з об'єму робочого розчину покриття PbS на карбонізоване волокно була видалена тверда фаза, дифрактограма якої показана на рис. 4.10. Як видно з рис. 4.10, фазовий склад її є лише PbS, неідентифіковані відбиття спектру відсутні, тобто в об'ємі відсутні комплекси Pb (Ar) та PbO(Ar), PbO₂ (Ar). Для фази PbS характерні рефлекси hkl 002, 111, 022, 113, 222, 004, що відповідає дифрактограмі Текарм + PbS (рис. 4.9б). Це дає підстави стверджувати, що невідмита поверхня УТМ-8 після продуктів взаємодії карбону з СН₄, антипіренами сполук Р і В та продуктів розкладу органічного волокна за температури відпалу 723 К створює іншу за властивостями поверхню під час подальшого відпалу за 1123 К, що впливає на процеси осадження PbS та утворення комплексів.

Залежність параметрів сталих (граток) від технології металізації
карбонізованого волокна у присутності PbS

Рис.	Технологія*	Сталі гратки					
		PbS		Cu ₂ O		Cu ⁰	
		нм	гр ад.	нм	гр ад.	нм	гр ад.
		a, b, c	γ	a, b, c	γ	a, b, c	γ
4.9a	УТМ-8 + PbS	0,59459	90				
4.9б	Текарм + PbS	0,59656	90				
4.10	[КВ] + PbS (з об'єму)	0,59482	90				
4.11a	УТМ-8 + PbS+[Cu ⁰ +Cu ₂ O] (ц)	0,59524	90	0,42797	90		
4.11б	Текарм + PbS+[Cu ⁰ +Cu ₂ O] (ц)	0,59441	90	0,42767	90	0,36264	90
4.11в	Текарм + PbS+[Cu ⁰ +Cu ₂ O] (мф)	0,59504	90	0,42768	90		
4.11г	УТМ-8 + [Cu ⁰ +Cu ₂ O] (мф) + PbS	0,59240	90				
4.12	[КВ+ [Cu ⁰ +Cu ₂ O] (мф)]+PbS (з об'єму)	0,59440	90	0,42751	90		
4.13a	УТМ-8+[Cu ⁰ +Cu ₂ O] (мф)+ [Cu ⁰ +Cu ₂ O] (мф)+PbS	0,59397	90			0,36248	90
4.13б	УТМ-8+[Cu ⁰ +Cu ₂ O] (ц)+ [Cu ⁰ +Cu ₂ O] (ц)+ PbS	0,59382	90	0,42709	90	0,36238	90
4.13в	УТМ-8+[Cu ⁰ +Cu ₂ O] (мф)+ [Cu ⁰ +Cu ₂ O] (ц)+ PbS	0,59364	90	0,42720	90	0,36256	90
4.13г	УТМ-8+[Cu ⁰ +Cu ₂ O] (ц)+ [Cu ⁰ +Cu ₂ O] (мф)+ PbS	0,59457	90	0,42710	90	0,36281	90

Дифрактограма PbS з об'єму має піки з інтенсивністю $J_i(\%) = 100; 85; 72; 46, 24, 11$, які відповідають $2\theta_i(\text{град}) = 29,948; 25,835; 42,944; 50,854; 53,301; 62,434$ відповідно (рис. 4.10). Параметри гратки PbS: $a, b, c = 0,59482$ (30); $\gamma = 90^\circ$

1

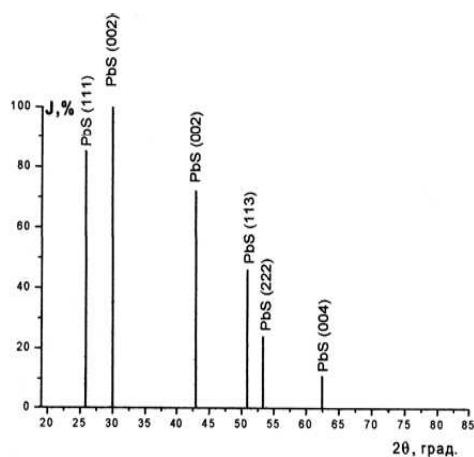


Рис.4.10. Дифрактограма твердої фази, видаленої з об'єму розчину під час нанесення PbS на карбонізоване волокно.

(табл. 4.3). На рис. 4.11a приведена дифрактограма карбонізованого волокна УТМ-8, покритого двома шарами: PbS(I) + [Cu⁰+Cu₂O] II(ц). Як видно з рис. 4.11a, покриття має дві основні фази: Cu₂O (hkl 111, 002, 022, 011, 113, 001, 222) з $J_i(\%) = 100; 33; 26; 21; 21; 12; 3$ відповідно для $2\theta_i$ (град.) = 36,294; 42,199; 61,270; 29,543; 73,394; 20,699; 77,242 відповідно; (hkl 002, 022, 111, 113, 133, 024) з $J_i(\%) = 11; 10; 8; 7; 4; 3$ відповідно; $2\theta_i$ (град.) = 29,970; 42,959; 25,852; 50,833; 68,541; 70,874. Неідентифіковані відбиття спектру $2\theta_i(\text{град}) = 23,182$ ($J_i = 7\%$); 24,463 (3%); 25,454 (5%);

26,589 (13%); 27,567 PbS (11%); 32,245 (5%); 33,035 (7%); 34,014 (2%); 41,633

(5%); 43, 635 (17%); 44,538 (12%); 45,895 (4%); 53,626 (4%); 59,690 (3%); 66,539 (3%); 67,207 (1%). Параметри ґратки Cu_2O : $a,b,c= 0,42797$ (15) нм; $\gamma=90^\circ$; PbS : $a,b,c=0, 59524$ (16) нм; $\gamma=90^\circ$ (табл. 4.3).

На рис. 4.11б приведена дифрактограма карбонізованого волокна Текарм, покритого двома шарами: PbS (I) + $[\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}]$ II(ц). Як видно з рис. 4.11б, покриття має три основних фази: $[\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}]$ (hkl 111, 002) з $J_i(\%)=51$; 8 відповідно для $2\theta_i(\text{град})$: 43,110; 50,318; Cu_2O (hkl 111, 002, 022, 011) з $J_i(\%)=100$; 39; 29; 11 для $2\theta_i$ (град.)= 36,309; 42,204; 61,267; 29,527 відповідно; PbS (hkl 022, 002, 111, 113, 222, 004) з $J_i(\%)=51$; 37; 32; 18; 8; 3 для $2\theta_i(\text{град.})=43,110$; 29,999; 25,879; 50,872; 53,408; 62,390 відповідно. Неідентифіковані відбиття спектру $2\theta_i(\text{град.})= 23,226$ ($J_i= 2\%$); 26,592 (5%);

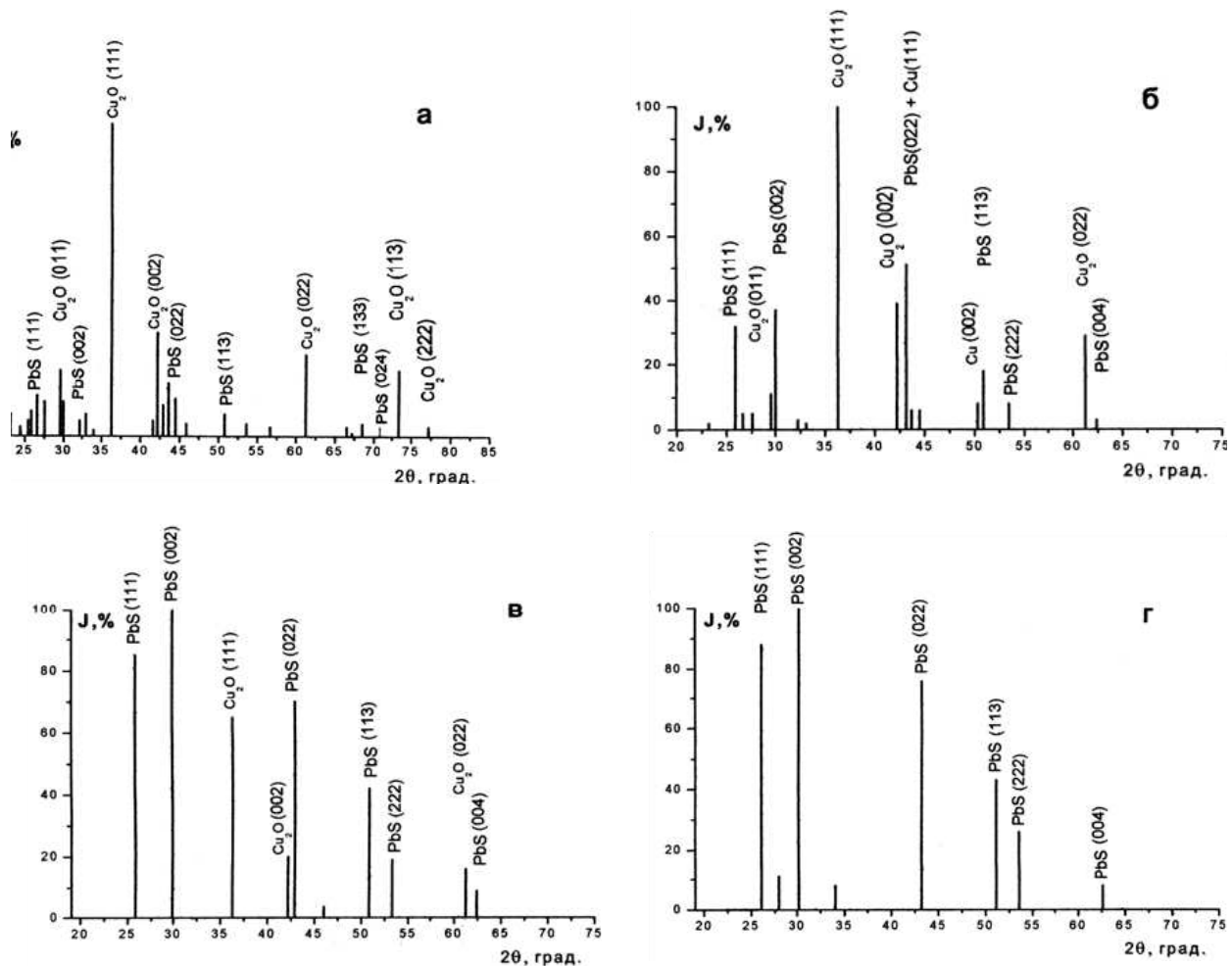


Рис. 4.11 Дифрактограма карбонізованих волокон УТМ-8 (а, г) і Текарм (б, в), покритого двома шарами: PbS (I)+ $[\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}]$ (II) (ц) (а, б), PbS (I)+ $[\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}]$ (II) (мф) (в); $[\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}]$ (I) (мф) + PbS (II) (г).

27,577 (5%); 32,257 (3%); 33,096 (2%); 43,676 (6%); 44,501 (6%). Параметри ґратки Cu^0 : a,b,c = 0,36264 (18) нм; $\gamma=90^\circ$; Cu_2O : a,b,c=0,42767 (10) нм; $\gamma=90^\circ$; PbS : a,b,c=0,59441 (48) нм; $\gamma=90^\circ$ (табл. 4.3).

Порівняння рис. 4.11а і рис. 4.11б показує, що зміна технології отримання карбонізованих за 1123 К волокон (з технології УТМ-8 на технологію Текарм) привела до: появи піка, що віднесено до Cu^0 ; зменшення у ~ 2 рази числа неідентифікованих піків (з 16 до 7) та їх інтенсивности з 1 – 17% [середня (ср.) 6,38 %] до 2 – 6% (ср.4,14 %), що підтвердило значний вплив поверхневих сполук вихідного карбонізованого волокна і на процес міднення за цинковою технологією його поверхні, покритої PbS , а також зникають піки Cu_2O $2\theta_i=20$; 699; 73; 394; 77, 242 град. та зменшується (у ~ 2 рази) інтенсивність піку $2\theta_i = 29,5$ град. і зростає (у $\sim 1,1-1,2$ рази) інтенсивність піків $2\theta_i= 61,27$ та $42,20$ град., зростає інтенсивність піків PbS : $2\theta_i= 25,9$ град. (у ~ 4 рази); 30 град. (у $\sim 3,4$ рази); 43 град. (у $\sim 5, 1$ рази); 50,8 град. (у $\sim 2,6$ рази), при $J_i= 100\%$ для $2\theta_i = 36,3$ град., для обох волокон; зникають малоінтенсивні (3-4%) піки $2\theta_i = 68,541$ та $70,874$ град. (для волокна УТМ-8) і з'являються малоінтенсивні (3-8%) піки $53,408$ та $62,390$ град. (для волока Текарм).

На рис. 4.11в приведена дифрактограма карбонізованого волокна Текарм, покритого двома шарами PbS (I) + $[\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}]$ II(мф). Як видно з рис. 4.11в, покриття має дві основні фази: Cu_2O (hkl 111, 002, 022) з $J_i= 65$; 20; 16% відповідно для $2\theta_i=36,276$; 42,169; 61,289 град. відповідно; PbS (hkl 002, 111, 022, 113, 222, 004) з $J_i= 100$, 85, 70, 42, 19; 9 % відповідно для $2\theta_i=29,890$; 25,799; 42,915; 50,825; 53,283; 62,425 град. відповідно. Неідентифіковані відбиття спектру: $2\theta_i=46,013$ град. ($J_i=4\%$). Параметри ґратки Cu_2O : a,b,c=0,42768 (19); $\gamma=90^\circ$; PbS : a,b,c=0,59504 (44); $\gamma=90^\circ$ (табл. 4.3).

За дифрактограмою карбонізованого волокна Текарм, покритого двома шарами $[\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}]$ I(мф) + PbS (II) визначено, що відбиття від покриття показує на одну основну фазу PbS (hkl 002, 111, 022, 113, 222, 004) з J_i (%) = 100, 88, 76, 43, 26; 8 відповідно для $2\theta_i=29,890$; 25,799; 42,915; 50,825; 53,283; 62,425 град. Неідентифіковане відбиття спектру: $2\theta_i=46,013$ град. ($J_i=4\%$). Параметри ґратки PbS : a,b,c=0,59504 (44); $\gamma=90^\circ$.

Порівняння рис. 4.11б і рис. 4.11в показує, що зміна технології міднення карбонізованого волокна Текарм, покритого PbS (I), з цинкової (рис. 4.11б) на модифіковану формальдегідну (рис. 4.11в) привела до: суттєвого зменшення неідентифікованих піків (з 7 до 1); зчезання піків Cu^0 та піка $2\theta_i=29,5$ град.; Cu_2O ; зменшення інтенсивності піків Cu_2O : $2\theta_i=36,3$ град. ($y\sim 1,5$ рази), $42,2$ град. ($y\sim 2$ рази), $61,3$ град. ($y\sim 1,8$ рази), зростання інтенсивності піків PbS: $2\theta_i=25,8$ град. ($y\sim 2,7$ рази); 30 град. ($y\sim 2,7$ рази); 43 град. ($y\sim 1,4$ рази); $50,9$ град. ($y\sim 2,3$ рази); $53,3$ град. ($y\sim 2,4$ рази); $62,4$ град. ($y\sim 3$ рази), що свідчить про зменшення пасивації поверхні Cu_2O (II) та зростання товщини покриття PbS (I) і значного гальмування процесів утворення комплексів Pb(Ar) та ін.

На рис. 4.11г приведена дифрактограма карбонового волокна УТМ-8, покритого двома шарами: $[\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}]$ за модифікованою формальдегідною технологією (I) та PbS (II). Як видно з рис. 4.11г, відбиття від покриття показує на одну основну фазу PbS (hkl 002, 111, 022, 113, 222, 004) з $J_i=100; 88; 76; 43; 26; 8\%$ відповідно для $2\theta_i=30,180; 26,080; 43,195; 51,102; 53,567; 62,627$ град. відповідно. Неідентифіковані відбиття спектру: $2\theta_i=27,911$ ($J_i=11\%$); $34,059$ ($J_i=8\%$) град. Параметри ґратки PbS: $a,b,c=0,59240$ (28) нм; $\gamma=90^\circ$ (табл. 4.3).

Порівняння рис. 4.11в і рис. 4.11г показує, що зміна послідовності нанесення шарів на карбонові волокна з PbS (I) + $[\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}]$ II(мф) на $[\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}]$ (мф) (I) + PbS (II) з одночасною зміною волокна з Текарма на УТМ-8 приводить до зникнення піків Cu_2O , майже незмінним лишається число неідентифікованих піків (1 і 2 відповідно), незмінною лишається і інтенсивність піків PbS (окрім $2\theta_i=53,4$ град., інтенсивність якого зростає для УТМ-8 + $[\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}]$ (мф) + PbS ($y\sim 1,4$ рази). З рис. 4.11г видно, що на поверхні волокна відбивається лише одна фаза PbS, тоді можна стверджувати, що покриття PbS (II шар) повністю екранує покриття $[\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}]$ (I шар).

На рис. 4.12 приведена дифрактограма твердої фази, видаленої з об'єму розчину під час процесу покриття PbS (II) карбонового волокна, що покрито $[\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}]$ за (мф) - технологією. Як видно з рис. 4.12, у твердій фазі присутні Cu_2O і PbS. Ідентифіковані відбиття спектру для Cu_2O (hkl 111, 002, 022, 011, 112) з $J_i(\%)=100; 34; 31; 5; 1$ відповідно для $2\theta_i=36,320; 42,211; 61,300; 29,457;$

52,391 град. відповідно. Параметри ґратки Cu_2O : $a, b, c = 0,42751$ (27) нм; $\gamma = 90^\circ$. Ідентифіковані відбиття спектру для PbS (002, 111, 022, 113, 222, 004) з $J_i = 17, 14, 10, 6, 3, 2$ % відповідно для $2\theta_i = 29,965; 25,854; 42,968; 50,878; 53,349; 62,490$ град. відповідно. Параметри ґратки PbS: $a, b, c = 0,59440$ (34) нм; $\gamma = 90^\circ$.

Порівняння рис. 4.10 і рис. 4.12 показує, що в об'ємі розчину під час нанесення PbS присутня лише фаза PbS, а в об'ємі при нанесенні PbS (II) на карбонове волокно, що покрито $[\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}]$ за (мф) - технологією, присутні фази PbS і Cu_2O , при цьому інтенсивність всіх піків PbS зростає у 5,5-8 разів. Для обох технологій покриття (рис. 4.10 і 4.12) характерна відсутність неідентифікованого відбиття спектрів.

На рис. 4.13 приведена дифрактограма ВВ УТМ-8, яке покрито трьома шарами. На рис. 4.13а приведена дифрактограма волокна після нанесення $[\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}]$ I(мф) + $[\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}]$ II(мф) + PbS (III). Як видно з рис. 4.13а, покриття має такі фази Cu^0 , PbS і С (графіт). Остання має один пік (hkl 002) з $J_i = 100\%$ для $2\theta_i = 26,406$ град. з періодами ґратки: $a, b = 0,24610$ (0) нм, $c = 0,67010$ нм; $\gamma = 120^\circ$. Можна допустити, що С (графіт) є відшаруванням фрагменту з карбонового волокна, яке осіло на його поверхню під час інтенсивного подрібнення в МРП-1 за 7000 об./хв.

Фаза Cu^0 (002, 111) з $J_i = 11\%$ для $2\theta_i = 50,279$ град. та $J_i = 10\%$ для $2\theta_i = 43,021$ град. Параметри ґратки Cu^0 : $a, b, c = 0,36248$ (18) нм; $\gamma = 90^\circ$ (табл. 4.3). Фаза PbS

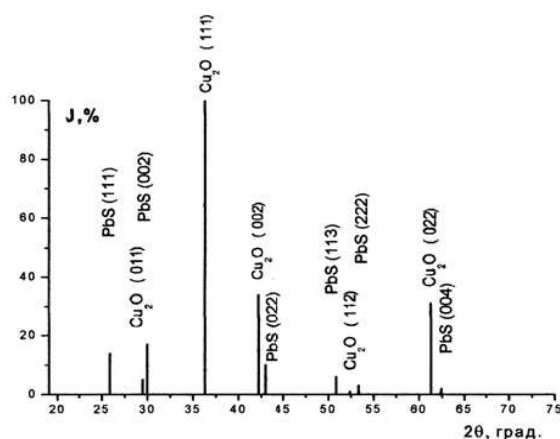


Рис. 4.12. Дифрактограма твердої фази, видаленої з об'єму розчину міднення при нанесенні PbS на карбонове волокно з покриттям $[\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}]$ за модифікованою формальдегідною технологією.

(hkl 002, 222, 111, 022) з $J_i = 38; 20; 16; 10\%$ відповідно для $2\theta_i = 30,023; 53,593; 25,697; 43,021$ град. відповідно. Параметри ґратки PbS : $a, b, c = 0,59397$ (21) нм; $\gamma = 90^\circ$ (табл. 4.3). Неідентифіковані відбиття спектру достатньо високої інтенсивності: $2\theta_i = 27,701$ град. ($J_i = 39$ %); $34,036$ град. (54 %); $40,138$ град.

(18%); 43,681 град. (21%); 44,468 град. (14%); 47,880 град. (7%). Під час переходу від модифікованої формальдегідної технології покриття перших двох шарів $[\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}]$ (I) + $[\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}]$ (II) у тришаровому покритті PbS (III) до покриття перших двох шарів $[\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}]$, за (ц) - технологією та покритих третім шаром PbS (III) на дифрактограмі спостерігаються (рис. 4.13б) такі фази: Cu^0 ; Cu_2O і PbS. Фаза Cu^0 (hkl 111, 002) має $J_i=100$; 21 % відповідно для $2\theta_i=43,126$; 50,367 град. відповідно. Параметри ґратки Cu^0 : $a, b, c=0,36238$ (23)нм; $\gamma=90^\circ$ (табл. 4.3). Фаза Cu_2O (hkl 111) має один пік з $J_i=10\%$ для $2\theta_i=36,405$ град. Параметри ґратки Cu_2O : $a, b, c=0,42709$ (0) нм; $\gamma=90^\circ$ (табл. 4.3). Фаза PbS (hkl 022, 002, 111, 113, 222, 133, 004) має $J_i=100$; 70; 60; 32; 17;

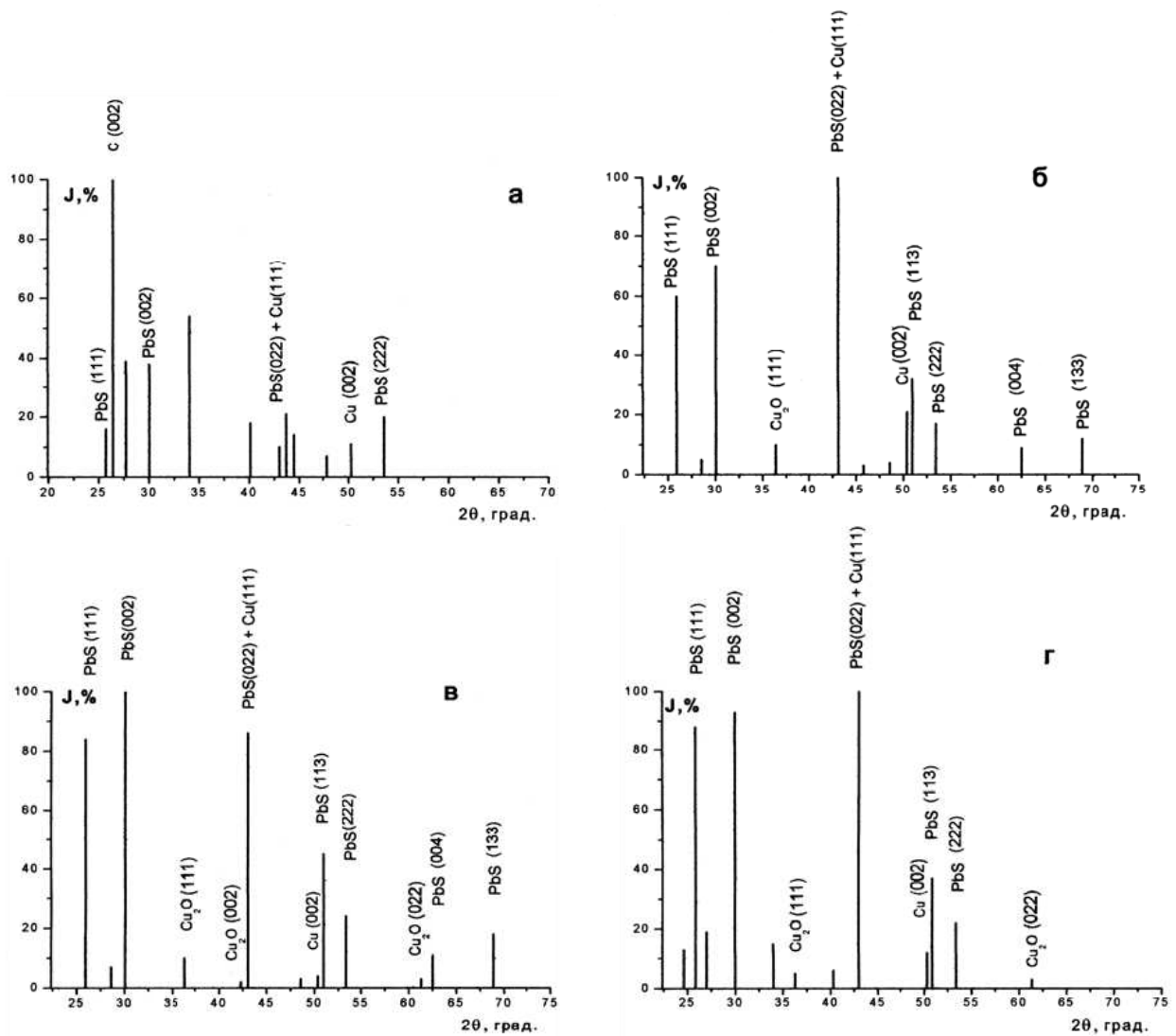


Рис. 4.13. Дифрактограма карбонового волокна УТМ-8, покритого трьома шарами: $[\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}]$ I(мф) + $[\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}]$ II(мф) + PbS (III) (а); $[\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}]$ I(ц) + $[\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}]$ II(ц) + PbS (III) (б); $[\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}]$ I(мф) + $[\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}]$ II(ц) + PbS (III) (в); $[\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}]$ I(ц) + $[\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}]$ II(мф) + PbS (III).

інтенсивності: $2\theta_i=28,593$ град. ($J_i=7\%$); $48,552$ град. ($J_i=3\%$). Параметри ґратки для Cu^0 : $a,b,c=0,36256$ (36) нм; $\gamma=90^\circ$; Cu_2O : $a,b,c=0,42720$ (3) нм; $\gamma=90^\circ$; PbS $a, b, c=0,59364$ (11) нм; $\gamma=90^\circ$ (табл. 4.3).

На рис. 4.13г показана дифрактограма волокна, покритого трьома шарами: $[\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}] \text{I(ц)} + [\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}] \text{II(мф)} + \text{PbS (III)}$. Як видно з рис. 4.13г, покриття має три фази: Cu^0 , Cu_2O , PbS . Фазі Cu^0 відповідають два піки (hkl 111, 002) з $J_i=100\%$ для $2\theta_i=43,033$ град. та 12 % для $50,329$ град. відповідно. Фазі Cu_2O відповідають два малоінтенсивних піки (hkl 111, 022) з $J_i= 5$; і 3 % відповідно для $2\theta_i=36,260$; $61,320$ град. відповідно. Фазі PbS відповідають п'ять піків (hkl 022, 002, 111, 113, 222) з $J_i= 100$; 93; 88; 37; 22% відповідно для $2\theta_i=43,033$; $29,961$; $25,858$; $50,874$; $53,346$ град. відповідно. Неідентифіковані відбиття спектру середньої інтенсивності: $2\theta_i=24,599$ град. ($J_i=137\%$); $27,069$ град. ($J_i=19\%$); $33,991$ град. (15%); $40,333$ град. (6%). Параметри ґратки для Cu^0 : $a,b,c=0,36281$ (35) нм; $\gamma=90^\circ$; Cu_2O : $a,b,c=0,42710$ (30) нм; $\gamma=90^\circ$; PbS $a,b,c=0,59457$ (20) нм; $\gamma=90^\circ$ (табл. 4.3).

Порівняння рис. 4.13в і 4.13г показує, що зміна технології міднення (I+II) шарів з наступним нанесенням PbS (III) з $[\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}] \text{I(мф)} + [\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}] \text{II(ц)}$ на $[\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}] \text{I(ц)} + [\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}] \text{II(мф)}$ приводить до: зростання числа неідентифікованих піків з 2 до 4 та їх інтенсивності від 3-7% до 6-19%; зростання інтенсивності піків Cu^0 у $\sim 1,2$ рази (для $2\theta_i= 43$ град.) та у ~ 3 рази ($2\theta_i=50,3$ град.); зменшення інтенсивності піку $36,3$ град. у 2 рази та майже незмінності інтенсивності піків для $2\theta_i=25,9$; 30 ; 43 ; $50,9$ та $53,4$ град. Це приводить до висновку, що, при захисній дії PbS (III шар), обидві змінні технології нанесення $[\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}] \text{(I)} + [\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}] \text{(II)}$ шарів, мають позитивний ефект, але перевагу слід віддати технології $[\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}] \text{I(ц)} + [\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}] \text{II(мф)} + \text{PbS (III)}$. Реалізовано аналогічні технології та отримані аналогічні результати для КВ з одношаровим покриттям сульфідами Sn і Cu, селенідами та телуридами Pb, Sn, Cu.

4.6. Створення багатошарових покриттів на поверхнях карбонізованих вуглецевих волокнах із різномірних металів

1. КВ з покриттям $[\text{Ni}^0+\text{P}]$ піддавали хімічному міднінню за цинковою або

формальдегідною технологією. Відновлення міді в поверхневих шарах металізованого карбонізованого волокна можна досягнути за рахунок двошарового чи тришарового покриття по чергово за модифікованою формальдегідною і цинковою або цинковою і формальдегідною технологіями на підкладці Ni^0+P (перший шар). Рис. 4.14 показує на зміну фазового складу покриття під час таких маніпуляцій.

Як видно з рис. 4.14а, для двошарового покриття II(мф)+III(ц) на карбонізованому волокні УТМ-8 з підкладкою $[\text{Ni}^0+\text{P}]$ (перший шар), яке утворене за модифікованою формальдегідною (другий шар) та цинковою (третій шар) технологіями, зменшується вміст фази Cu^0 і збільшується вміст фази Cu_2O порівняно з двошаровим покриттям тільки за формальдегідною I(ф)+II(ф) або лише I(ц)+II(ц) технологіями. Фази склалися (рис. 4.14а) з Cu_2O (hkl 011, 111, 002, 022) та Cu^0 (hkl 111, 002).

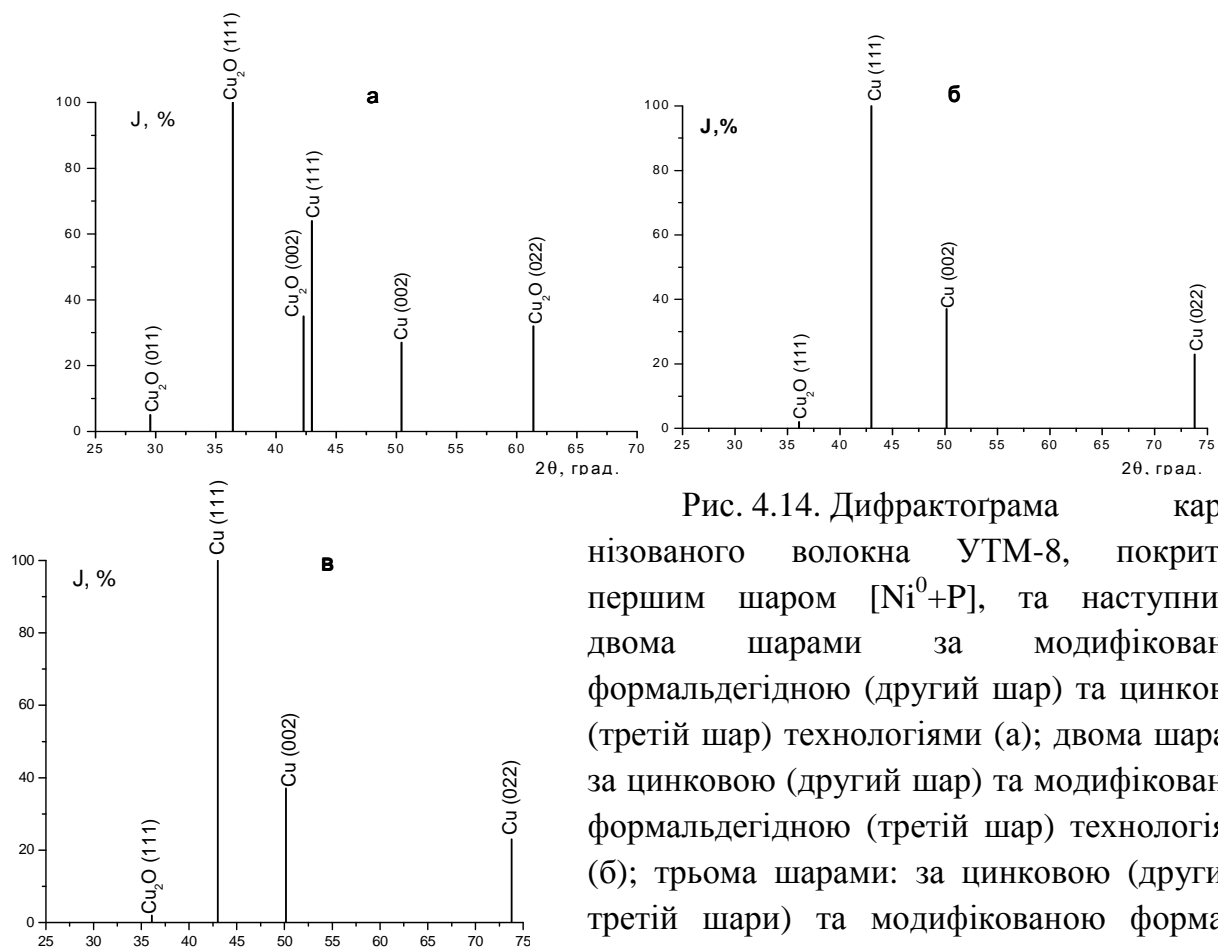


Рис. 4.14. Дифрактограма карбонізованого волокна УТМ-8, покритого першим шаром $[\text{Ni}^0+\text{P}]$, та наступними двома шарами за модифікованою формальдегідною (другий шар) та цинковою (третій шар) технологіями (а); двома шарами за цинковою (другий шар) та модифікованою формальдегідною (третій шар) технологіями (б); трьома шарами: за цинковою (другий і третій шари) та модифікованою формальдегідною (четвертий шар) технологіями (в).

Максимальна інтенсивність піків відповідала Cu_2O ($J_1=5\%$ для $2\theta_1=9,554$ град.; $J_2=00\%$ для $2\theta_2=36,408$ град.; $J_3=35\%$ для $2\theta_3=42,298$ град.; $J_6=32\%$ для

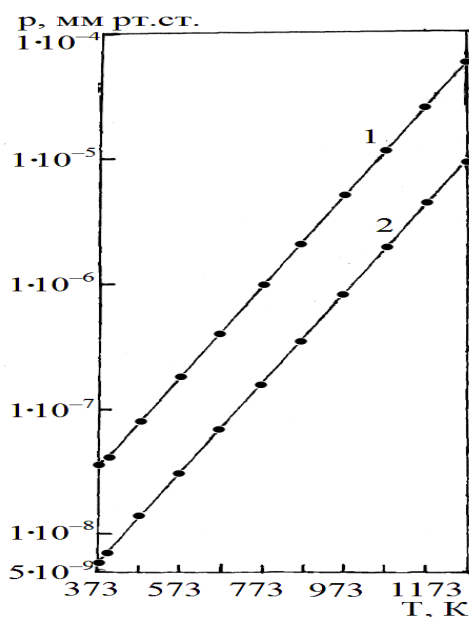
$2\theta_6=61,370$ град.) (рис. 4.14а) зі сталими ґратки: $a, b, c = 0,42694(3)$ нм, $\gamma=90$ град., а для Cu^0 інтенсивність піків була менша ($J_4 = 64\%$ для $2\theta_4=43,310$ град.; $J_5=27\%$ для $2\theta_5=50,440$ град.) зі сталими ґратки: $a, b, c = 0,36154(0)$ нм, $\gamma=90$ град. Як видно з рис. 4.14б, для двошарового покриття II(ц)+III(мф) на карбонізованому волокні УТМ-8 з підкладкою Ni^0+P (перший шар), яке утворено за цинковою (другий шар) та модифікованою формальдегідною (третій шар) технологіями, домінує фаза $[\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}]$ (hkl 111, 002, 022) з максимальною інтенсивністю ($J_2 = 100\%$ для $2\theta_2=43,031$ град.; $J_3= 37\%$ для $2\theta_3 = 50,152$ град.; $J_4 = 23\%$ для $2\theta_4 = 73,809$ град.) зі сталими ґратки: $a, b, c = 0,36303(16)$ нм, $\gamma = 90$ град. На дифрактограмі (рис. 4.14б) виявлений лише один пік малої інтенсивності Cu_2O (hkl 111) ($J_1 = 2\%$ для $2\theta_1 = 36,128$ град.) зі сталими ґратки: $a, b, c = 0,43025(0)$ нм, $\gamma = 90$ град. Порівняння даних (рис. 4.14а та рис. 4.14б) явно підтверджує, що відновлення $[\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}]$ (відбувається у тому випадку, якщо покриття КВ з підкладкою Ni^0+P (перший шар) здійснюється ефективніше у послідовності нанесення шарів: II(ц)+III(мф), порівняно з II(мф)+III(ц).

Якщо карбонізоване волокно УТМ-8 з підкладкою $[\text{Ni}^0+\text{P}]$ (перший шар) покрито ще трьома шарами (другий і третій шари – за цинковою, а четвертий – за модифікованою формальдегідною технологіями) II(ц)+III(ц)+IV(мф), то вміст фази Cu^0 ще більше зростає (рис. 4.14в), при цьому ця дифрактограма близька до дифрактограми, що зображена на рис. 4.14б: домінує фаза Cu^0 (hkl 111, 002, 022) з максимальною інтенсивністю ($J_2 = 100\%$ для $2\theta_2 = 43,031$ град.; $J_3 = 37\%$ для $2\theta_3 = 50,152$ град.; $J_4 = 23\%$ для $2\theta_4 = 73,809$ град.) зі сталими ґратки: $a, b, c = 0,36292(16)$ нм, $\gamma = 90$ град. На дифрактограмі виявлений лише один пік малої інтенсивності Cu_2O (hkl 111) ($J_1 = 2\%$ для $2\theta_1 = 36,128$ град.) зі сталими ґратки: $a = 0,43025(0)$ нм, $b, c = 0,42985(0)$ нм, $\gamma = 90$ град.). Таким чином, чергування покриття КВ з підкладкою $[\text{Ni}^0+\text{P}]$ (перший шар) міддю за цинковою, а потім модифікованою формальдегідною технологіями приводить до майже повного відновлення Cu_2O : домінує тільки фаза Cu^0 .

Якщо карбонізоване волокно з підкладкою Ni^0+P (I) покрито чотирма шарами II(ц)+III(ц)+IV(ц)+V(мф) (перший шар Ni^0+P , наступні три шари – за цин-

ковою технологією, а п'ятий шар – за модифікованою формальдегідною технологією), то фаза Cu_2O майже повністю відновлюється: абсолютно домінує фаза Cu^0 (hkl 111, 002, 022) з максимальною інтенсивністю $J_2 = 100\%$ для $2\theta_2 = 43,031$ град.; $J_3 = 47\%$ для $2\theta_3 = 50,302$ град.; $J_4 = 23\%$ для $2\theta_4 = 73,809$ град. та Cu_2O (hkl 111) із інтенсивністю $J_1=1\%$ для $2\theta_1=36,128$ град. Аналогічні процеси спостерігаються, якщо підкладку на карбонізованому волокні УТМ-8 створити із $[\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}]$ (перший шар) за цинковою або модифікованою технологією та Pb^0 (другий шар), а наступні шари $[\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}]$ нанести за модифікованою формальдегідною та цинковою технологіями.

2. Термічне наплення Au^0 (товщиною 10-12 нм) та Ag^0 (товщиною 12-14 нм) на поверхню високодисперсних КВ проводили за допомогою вакуумного універсального приладу ВУП-4. Нанесення на таку поверхню КВ з



підкладкою Au^0 або Ag^0 мідного покриття привело до його фазового складу $[\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}]$, дифрактограма аналогічна двошаровому покриттю з підкладкою $[\text{Ni}^0+\text{P}]$, що дозволяє маніпуляціям з мідними покриттями повністю відновити Cu^0 з Cu_2O .

Рис. 4.15. Вакуум (p, мм.рт.ст.) в камері мас-спектрометра під час випробувань зразків дисперсій вуглецевого волокна УТМ-8-1 (1) та УТМ-8-1 (Cu) (2) за температурою T, К.

4.7. Оцінка щільності металевих покриттів на поверхні високодисперсних карбонізованих вуглецевих волокон

Під час проведення мас-спектрального аналізу контроль вакууму здійснювали газоаналізатором МХ 7304. За допомогою модифікованої складної вакуумної системи до мас-спектрометра МХ 7304 та попереднього прогріву до 1073-1273 К у камері для аналізу досягали вакууму: при відсутності натікання газів $1 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-8}$ мм рт.ст. за 373-1073 К; при натіканні від зразка УТМ-8-1 –

від $4 \cdot 10^{-8}$ – до $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст., а для зразка УТМ-8-1(Cu) – від $7 \cdot 10^{-9}$ до $2 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст. при зміні температури від 393 до 1073 К відповідно (рис. 4.15).

При цьому до натікання інтенсивність піків залишкового спектру складала 0,5-10% від спектру зразка. Тобто, прагнули досягти натікання газів в камеру від зразка найбільш глибокого вакууму. Тривалий прогрів камери до 1273 К давав можливість попередньо вилучити газ, адсорбований на стінках від помпованого об'єму і, таким чином, роботою вакуумної системи досягти тиску порядку 10^{-9} – 10^{-8} мм рт.ст. Спектри залишкового газу в камері (спектр фону камери) знімався перед кожним випробуванням напуску газу зразка та температури. Залишковий спектр перед зйомкою спектра зразків складався з масових чисел: УТМ-8-1 (невідмите) 1, 2, 12 – 18, 26 – 28, 32, 44; УТМ-8-1 (відмите) 1, 2, 12 – 18, 26 – 28, 44; УТМ-8-1 (Cu) 1, 2, 12 – 18, 28, 32, 44.

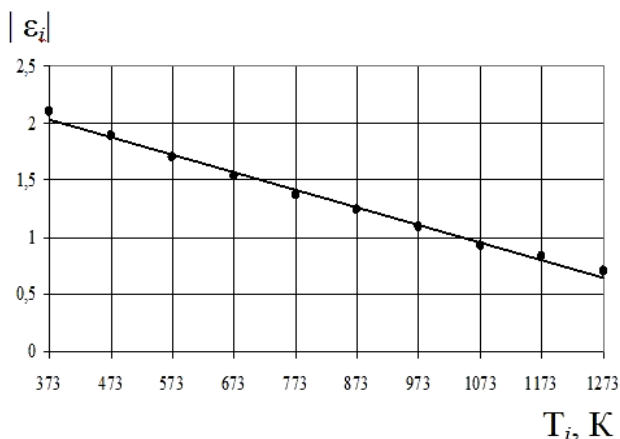
На рис. 4.15 приведено залежності тисків газу молекулярних йонів у камері аналізатора мас-спектрометра від температури під час випробувань: високодисперсного КВ УТМ-8-1, що отримане за ХМА-технологією (1) та УТМ-8, з одношаровим покриттям $[\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}]$ за (ц) - технологією. Щільність металевих покриттів на високодисперсних ВВ оцінимо за:

а) термічним показником щільності для певної і-температури мас-спектральних випробувань

$$|\varepsilon_i| = \frac{\lg(\Delta P_i)}{\lg T_i}, \quad (4.39)$$

де ΔP_i -різниця тиску в камері-аналізаторі мас спектрометра під час внесення зразків ВВ без покриття [рис. 4.15 (1)] та з покриттям [рис. 4.15 (2)];

б) сумарним термічним показником щільності в межах ΔT випробувань, де P_i у [МПа], T_i у [К]:



$$|\varepsilon_{\Sigma}| = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\lg(\Delta P_i)}{\lg T_i} \right], \quad (4.40)$$

Рис. 4.16. Залежність величини термічного показника щільності одношарового покриття $[\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}]$ на поверхні високодисперсного волокна УТМ-8, отриманого за ХМА-технологією, від температури випробувань 373-1273К під час мас-спектрального аналізу.

На рис. 4.16 приведена залежність величини термічного показника щільності одношарового покриття $[\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}]$ на поверхні високодисперсних КВ УТМ-8-1, отриманих за ХМА-технологією, від температури випробувань під час термічного мас-спектрального аналізу. Залежність $|\varepsilon_i| = f(T_i)$ носить лінійний характер: $|\varepsilon_i| = 2,6085 - 0,0015T_i$ (коефіцієнт апроксимації $R^2 = 0,9928$), $|\varepsilon_i|$ із зростанням температури зменшується, відповідно, зменшується і щільність покриття. Для приведеного КВ УТМ-8-1 та покриття $[\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}]$ за (ц)-технологією: $|\varepsilon_\Sigma| = 10,941$, але його середня величина для 10 температур випробувань дорівнює 1,094.

Висновки до розділу 4

1. Вміст міді Cu^0 у покритті $\text{Cu}^0 - \text{Cu}_2\text{O}$ можна збільшити за рахунок багатшарового покриття по чергово за цинковою [перші шари: (I); (I+II); (I+II+III)] та за модифікованою формальдегідною [(II); (III); (IV) шари відповідно] технологіями.

2. При захисній дії PbS (III шар), обидві змінні технології нанесення: Cu (за модифікованою формальдегідною технологією) (I шар) + Cu (за цинковою технологією) (II шар) та Cu (за цинковою технологією) (I шар) + Cu (за модифікованою формальдегідною технологією) (II шар), мають позитивний ефект, але перевагу слід надати технології Cu (за цинковою технологією) (I шар) + Cu (за модифікованою формальдегідною технологією) (II шар) + PbS (III шар).

3. Розроблені технології нікелювання карбонізованих за 1123 К вуглецевих волокон, підданих інтенсивній хемо-механо-активаційній обробці, у вигляді одношарового та багатшарового покриття.

4. Створення на поверхні карбонізованого волокна, підданого інтенсивній активації, підкладки $[\text{Ni}^0 + \text{P}]$ дозволяє під час подальшого нанесення багатшарового мідного покриття по чергово за цинковою та модифікованою формальдегідною технологіями повністю відновити з Cu_2O мідь Cu^0 .

5. За допомогою термічного мас-спектрального аналізу розроблені термічний та сумарний показники оцінок щільності покриття високодисперсних карбонізованих вуглецевих волокон, отриманих за хемо-механо-активаційною технологією.

РОЗДІЛ 5

ТРИБОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОДИСПЕРСНИХ КАРБОНІЗОВАНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКОН, ОТРИМАНИХ ЗА ХЕМО-МЕХАНО-АКТИВАЦІЙНОЮ ТЕХНОЛОГІЄЮ

5.1. Трибологічні властивості вуглецевих волокон у стані вільної дисперсії

Трибологічні властивості високодисперсних частинно-карбонізованих, карбонізованих, квазіграфітованих та графітованих вуглецевих волокон, які піддані хімічній і механічній активації, досліджували за двома методами: 1) 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 першим методом досліджено абразивність 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.

5.1.1. 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 в 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. 5.1). 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. 5.2), 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 початковий 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.

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

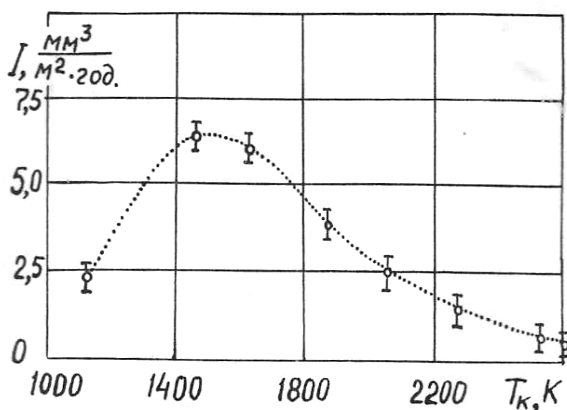


Рис. 5.1. Залежність абразивності вуглецевих волокон ТГН-Т (типу LM) по відношенню до сталі ШХ-15 (за питомою швидкістю зношування) від їх кінцевої температури термообробки під час дроблення 200 год. в кульовому млинку.

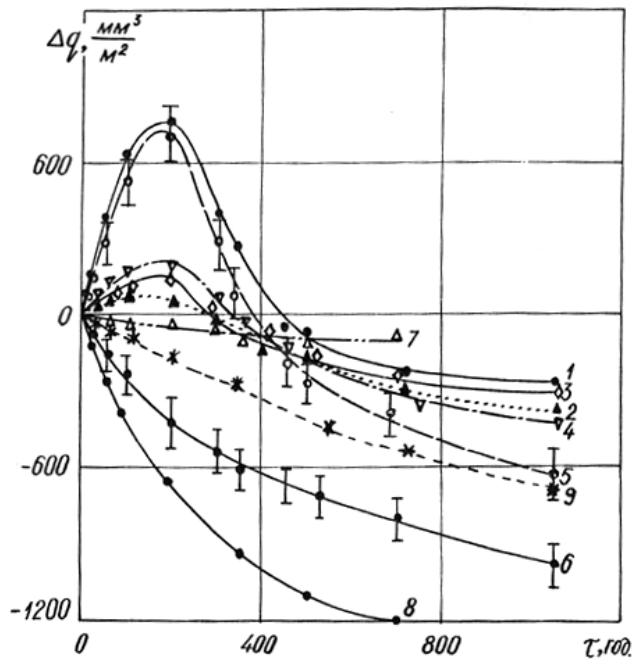


Рис. 5.2. Об'ємний знос кульок із сталі ШХ-15 (нВ 6ГПа) під час дроблення дисперсій вуглецевих матеріалів, порошків полімеру і їх композицій у кульовому млинку із сталі 45 (нВ 4,5 ГПа): 1 – колоїдний графіт С-1; 2 – графіт ГЛ-1; 3 – графітоване волокно ТГН-2м; 4 – карбонізоване волокно УТМ-8; 5 – карбонізоване 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).

5.1.2. 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 КВ. Результати дослідження зміни рН водяних витяжок графітованого волокна ТГН-2м за 293 К, яке попередньо було подрібнено 15 хв. за $f=117 \text{ c}^{-1}$ (3000 об./хв.) у МРП-1 до насипної густини $\rho = 160 \text{ кг/м}^3$, від часу додаткового подрібнення у кульовому млинку в атмосфері повітря наведені на рис. 5.3 [модуль ванни 25, експозиція 5 хв. (1); (2) 350 год.].

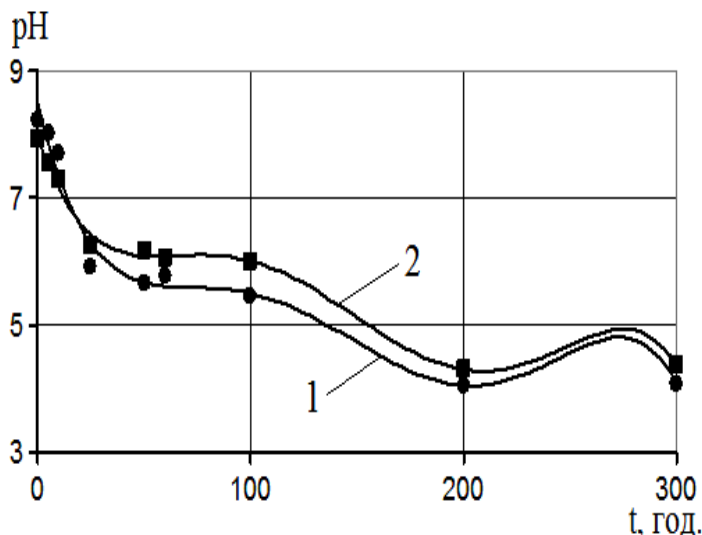


Рис. 5.3. Залежність рН водяних витяжок графітованого волокна ТГН-2м від часу подрібнення у кульовому млинку в атмосфері вологого повітря. Експозиція витяжок: 1 – 5 хв.; 2 – 350 год.

Залежність рН водяних витяжок графітованого волокна ТГН-2м від часу подрібнення (рис. 5.3) апроксимовано поліномом 5-го порядку. Рівняння апроксимації:

• для кривої (1):

$$y = -1E-10x^5 + 8E-08x^4 - 2E-05x^3 + 0,0025x^2 - 0,1396x + 8,4956 (R^2 = 0,9800); \quad (5.1)$$

• для кривої (2):

$$y = -9E-11x^5 + 7E-08x^4 - 2E-05x^3 + 0,0021x^2 - 0,1052x + 7,9993 (R^2 = 0,9945). \quad (5.2)$$

Для цих досліджень вибрана партія ГВ з яскраво вираженими основними властивостями. Як видно з рис. 5.3, 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 по-різному 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 5 год. подрібнення вихідного ГВ в 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. 5.3, криві 1 і 2). Це вказує на те, що крім CO_2 у розчині накопичуються гідропероксидні і оксидні сполуки, які спроможні до рекомбінацій.

2. Для підтвердження цього був проведений аналіз на виявлення карбоксильних і карбонільних груп за методом оксимірування солянокислим гідроксиламіном у спиртовому середовищі. Для УТМ-8 знайдено, що вихідне волокно має 0,017 мг-екв./г 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 $(NH_4)_2HPO_4$

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ після 5 хв. подрібнення в МРП-1 до насипної густини 40 кг/м^3 (1) (табл. 5.1 і 5.2). Вже додаткове 5 хв. подрібнення волокон в МРП-1 при $f = 117 \text{ с}^{-1}$ до насипної густини 80 кг/м^3 (2) приводить до зменшення відносно вихідних волокон $\Delta\rho\text{H}$ на 0,3; 0,43; 0,50 відповідно для УТ-4, УТМ-8, ТГН-2м (табл. 5.1 і 5.2).

Таблиця 5.1

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 ($T_k=723 \text{ К}$)	Карбонізоване волокно УТМ-8 ($T_k=1123 \text{ К}$)	Графітоване волокно ТГН-2м ($T_k=2673 \text{ К}$)
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	–

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

Операційна різниця за табл. 5.1	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/м^3 , що ще знижує ΔpH на 0,25; 0,36; 0,42 відносно волокон (2) УТ-4, УТМ-8, ТГН-2м відповідно (табл. 5.2). Як видно з табл. 5.1, будь-які термомеханічні дії на КВ приводять до зниження рН водяних витяжок, при цьому інтегральний ефект більший для низькокарбонізованого волокна, ніж для інших волокон.

4. Дамо оцінку абсолютному зменшенню ΔpH (накопиченню кисневих комплексів) і внеску кожної дії у зменшення рН водяних витяжок КВ (табл. 5.2). Для механічної дії (подрібнення в МРП-1; 210 год. подрібнення у кульовому млинку; додаткового 210 год. подрібнення після 20 год. термооброблених за 523 К КВ) виявлена така закономірність: відносно більш досконала турбостратна структура КВ накопичує у більшій кількості кисневі комплекси, які схильні переходити у розчин у формі CO_2 , гідроген пероксиду та гідропероксидів. Можливо, частково-карбонізовані та карбонізовані волокна окиснюються інтенсивніше, але утворюють більш стійкі кисневі комплекси. Час попереднього подрібнення КВ 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 активованих ВВ найбільших змін зазнають графітовані волокна (табл. 5.1 і 5.2). І навпаки, 20 год. відпалення за 523 К для подрібнених ВВ зумовлює накопичення кисневих комплексів, розчинних у воді, при чому більшою мірою у частково-карбонізованих волокнах, ніж у графітованих (табл. 5.2). З цього можна зробити висновок, що залежно 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.

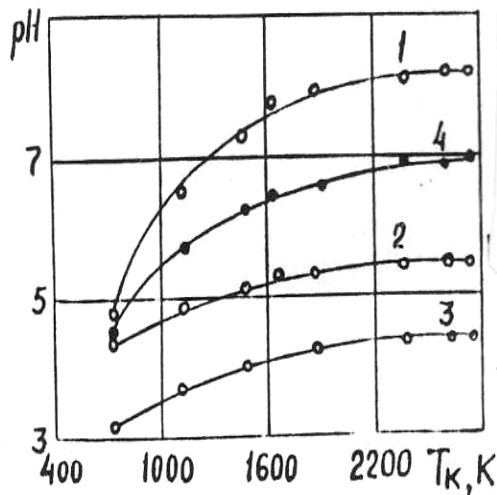


Рис. 5.4. Залежність рН водяних витяжок вуглецевого волокна ТГН-Т від кінцевої температури термообробки ВВ: 1 – вихідне волокно; 4 – після 12 хв. Дроблення в МРП-1 за 117 c^{-1} ; 2 – те ж саме, що й (4)+дроблення 200 год. у кульовому млинку (вологе повітря); 3 – те ж саме, що й (4)+1050 год. дроблення у кульовому млинку (вологе повітря). Експозиція 15 хв. за 293 K , модуль ванни-33.

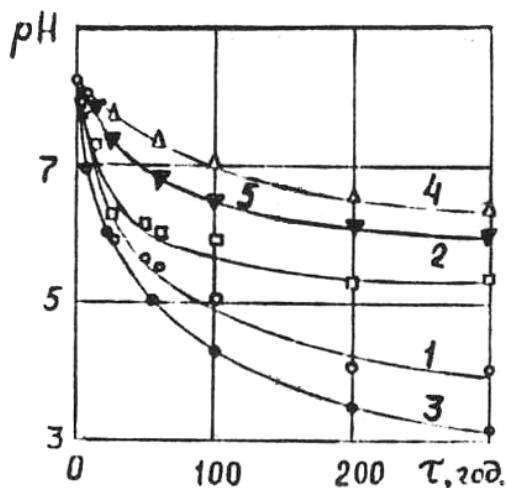


Рис. 5.5. Залежність рН водяних витяжок графітованого волокна ТГН-2м від часу дроблення у кульовому млинку в атмосфері:

1,2 – вологого повітря; 3 – кисню; 4 – сухого азоту; 5 – вуглекислого газу. Експозиція витяжок: 1,3,4,5 - 5 хв., 2 – 350 год.

Як видно з рис. 5.4, 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. 5.4 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. 5.5, природа газового середовища значно впливає на рН водяних витяжок із ВВ: 1) подрібнення ВВ порівняно з сухим азотом та вуглекислим 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.

5.1.3. X-променевий 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. 5.6), а протяжність пакету шарів гексагонів $L_a(100)$ значно зростає під час 200 год. хемо-механічної активації на ВВ у КМ, при цьому обидва параметри 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. 5.3). Для ВВ з $T_k=723$ К (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 зростання товщини $L_c(100)$ (рис. 5.7) та протяжності $L_a(100)$ пакету шарів гексагонів (найбільше для УТМ-8).

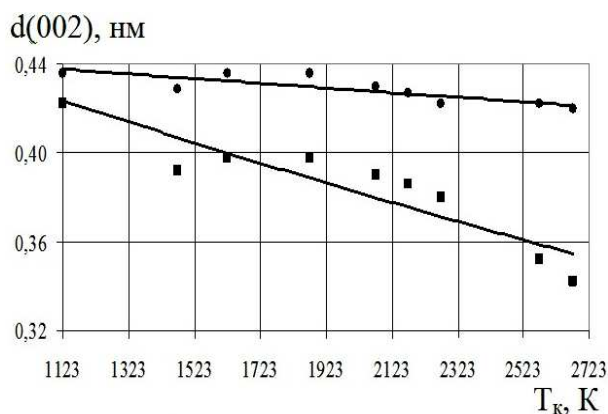


Рис. 5.6. Залежність міжшарової відстані для вуглецевого волокна ТГН-Т після 200 год. хемо-механічної активації у кульовому млинку від кінцевої температури теплової обробки:
● – вихідне волокно; ■ – після 200 год.

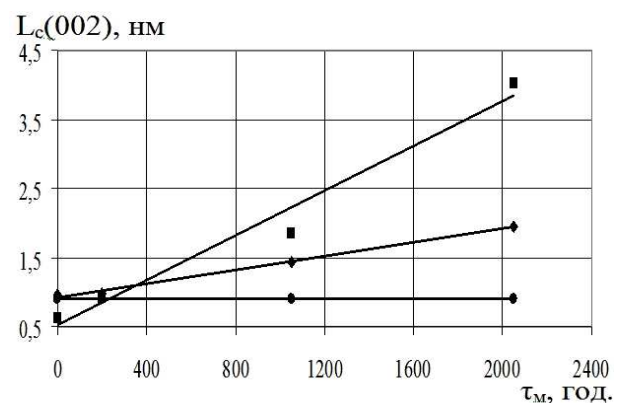


Рис. 5.7. Залежність товщини пакету шарів гексагонів від часу подрібнення вуглецевого волокна у кульовому млинку: УТ-4 – ●; УТМ-8 – ■; ТГН-2м – ◆.

Таблиця 5.3

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 5.4

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 $L_a(100)$.

Вихідне високомодульне графітоване волокно ВМН-4 має порівняно впорядковану турбостратну структуру та незначну кількість аморфної фази (рис. 5.8).

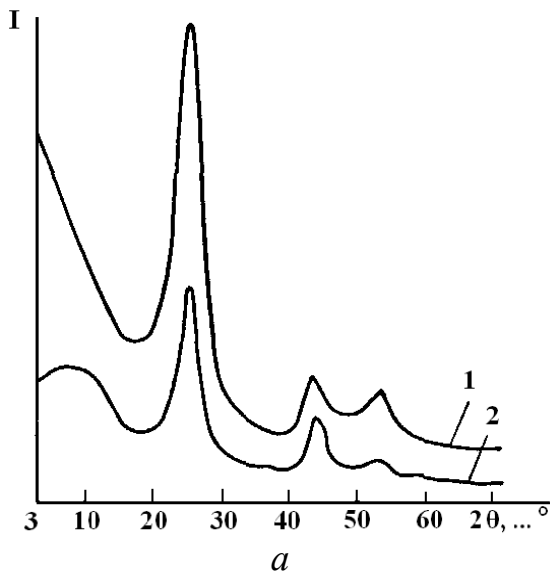


Рис. 5.8. Дифрактограми високомодульного графітованого ПАН-волокна за 2673 К (вуглецеве волокно ВМН-4): 1 – вихідне волокно після 15 хв. подрібнення в дробарці МРП-1 (7000 об./хв.); 2 – (1) + 200 год. механічної активації у кульовому млинку (а).

Аналогічні дифрактограми для вуглецевих волокон (типу LM) за різними операціями хемо-термічної та хемо-механічної активації приведені у додатку 3.

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.

5.1.4. Термографічний аналіз вуглецевих волокон

За результатами термографічного аналізу ВВ ТГН-Т температура початку $T_{\text{омак}}$ екзоэффекту зменшується на 20-265 К (для вихідних ВВ) та 78-230 К (після 200 год. КМ) в інтервалі $T_K=1173-2673$ 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. 5.9. Оброблені експериментальні дані приведені в табл. А.1 (додаток А). 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 екзоэффект (для

5-50 год. подрібнення – 3 екзоефекти). Мінімум ендоефекту (T_{\min}) відповідає втратам вільної і зв'язаної води та перетворень гідроксильних груп за $T_k=368-400$ К (табл. А.1). 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.

Термографічний аналіз подрібнених графітованих волокон ТГН-2м у КМ (рис. 5.9, 5.10, табл. А.1) виявляє екзоефект, початок якого (T_{\max}) зменшується від 820 до 413К, а максимуми (T_{\max}) – від 996 до 688 К 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 говорить зсув екзоефектів (табл. А.1) 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.

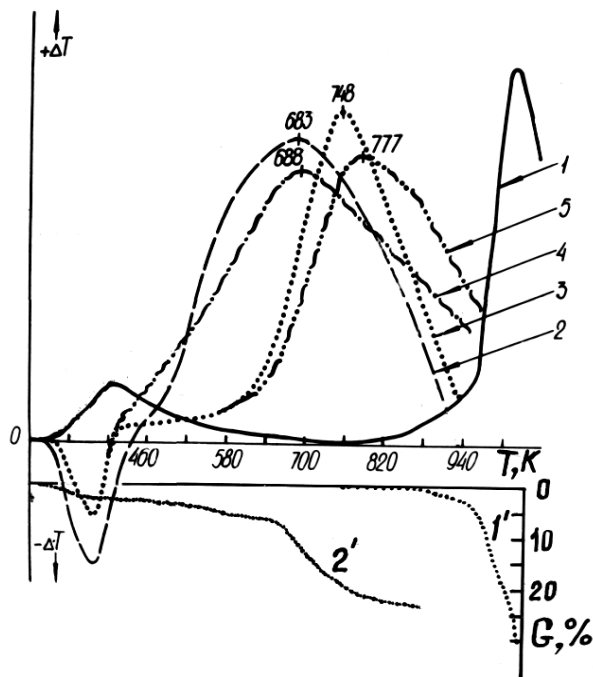


Рис. 5.9. Термограма (1-5) та термогравіограма (1', 2') графітованого волокна ТГН-2м (LM; ГЦ; $T_K=2670$ К): 1,1' – вихідне; 2,2' – вихідне (1,1') після 344 год. подрібнення в кульовому млинку; 3 – те ж саме, що й (2), + динамічне відпалення від 293 до 940 К із швидкістю 0,05-0,07 К/с; 4 – вихідне (1) після 1050 год. подрібнення в кульовому млинку; 5 – те ж саме, що й (4), + динамічне відпалення за режимом (3).

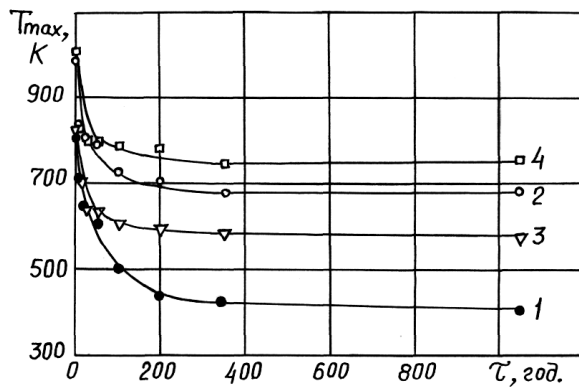


Рис. 5.10. Залежність початку (T_{omax}) (1,3) і максимуму (T_{max}) (2,4) екзо ефекту під час нагрівання від часу подрібнення вуглецевого волокна ТГН-2м в кульовому млинку: 1,2 – первинне нагрівання; 3,4 – вторинне нагрівання.

5.1.5. Мас-спектральний аналіз вуглецевих волокон

Склад поверхневих сполук можна визначити за термо-мас-спектральним аналізом волокна ТГН-2м за 1073 К випробувань після 70 год. хемо-механічного впливу на ВВ у КМ (рис. 5.11) та за енерго-мас-спектральним аналізом на ВВ ТГН-2м за 303 К після такої дії (рис. 5.12). Як видно з рис. 5.3 у термічному мас-спектрі виявлені такі характеристичні піки показної інтенсивності для мас молекулярних йонів від 1 до 79, з них піки з максимальною інтенсивністю відповідають масам: 2, 12, 14, 15, 16, 18, 26, 27, 28, 44. Як видно з рис. 5.12 у енерго-мас-спектрі виявлені характеристичні піки показної інтенсивності від 2 до 136, з них піки з максимальною інтенсивністю відповідають масам: 2, 12, 16, 18, 28, 32, 40, 44, 64, 68, 80, 88, 100. Ретельний аналіз результатів мас-спектрального аналізу ВВ приведений у додатку А.

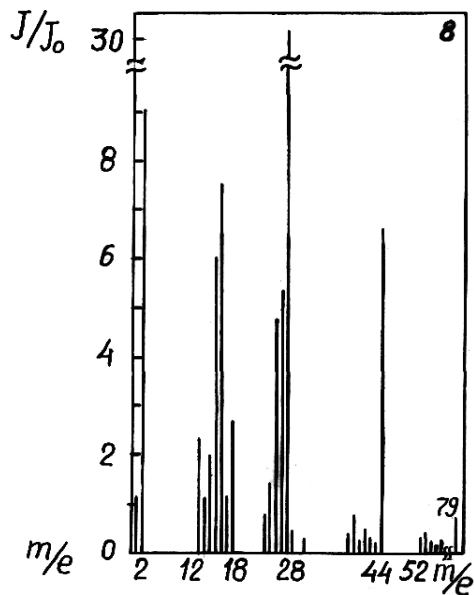


Рис. 5.11 Термо-мас-спектр ТГН-2м за 1073 К випробувань після 70 год. хемо-механічного впливу кульового млинка.

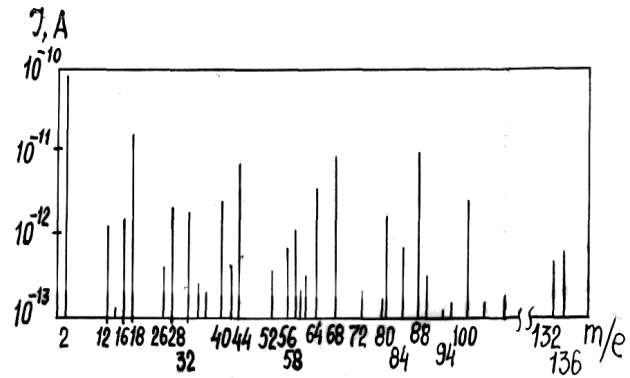


Рис. 5.12. Енерго-мас-спектр вихідного графітованого волокна ТГН-Т-2400 після дії лазерного випромінювання за температури 573 К.

5.1.6. Електронна мікроскопія, електронोगрафія та рентгенівський аналізи вуглецевих волокон

Хемо-механічна активація вуглецевих волокон приводить до їх змін: аморфні вихідні волокна набувають структурованої форми, при цьому ступінь досконалості залежить від температури карбонізації та графітації, при цьому для графітованих вуглецевих волокон на основі ПАН-волокна ця досконалість структури перевищує вуглецеві волокна на основі ГЦ-волокна.

Результати дослідження структурних змін вуглецевих волокон, які поруч з турбостратною структурою мають значну частину впорядкованого вуглецю на будь-якій стадії термообробки, показали, що із збільшенням кінцевої температури термообробки модифікованого вуглецевого волокна, яке отримано за ХМА-технологією, на відміну від тривимірної упорядкованої структури графіту, зменшуються дефектні структури і зростають параметри турбостратної фази. Ймовірно, що тільки при певній досконалості турбостратної структури (товщини, довжини та протяжності пакетів) під час одночасно трибохімічних та інших механохімічних процесів може бути досягнуто низьке тертя вуглецевих волокон, графіту і графітованих матеріалів.

Додаткове підтвердження явища удосконалення турбостратної структури вуглецевих низькомодульних волокон (на відміну від розупорядкування високоупорядкованої турбостратної структури, яка наближена до кристалічної структури графітів, графітованих високомодульних волокон та кристалічної структури графітів) під час хемо-термічної та хемо-механічної активації приведені в додатку К (рис. К. 1).

Електронні мікрофотографії поверхонь тертя зразків полімерного композиту та ВВ до металізації і після мідніння приведені на рис. К. 2 і К. 3.

5.2. Трибологічні властивості вуглецевих волокон у складі полімерного композитного матеріалу

5.2.1. Вплив одношарового та багатшарових покриттів карбонізованого волокна на трибологічні властивості полімерного композиту

Досліджували інтенсивності об'ємного зношування зразків композиту на основі ПТФЕ+15% карбонізованого волокна (КВ) УТМ-8, покритого: одношаровим Пк PbS; двошаровим Пк PbS (I) + (Cu⁰+Cu₂O) (II); двошаровим Пк (Cu⁰+Cu₂O) (I) + PbS (II); тришаровим Пк (Cu⁰+Cu₂O) (I) + PbS (II) + (Cu⁰+Cu₂O) (III), під час тертя та зношування по сталі 45 (НВ 4,3 ГПа; Ra₀=0,3±0,02 мкм). Результати зведені в табл. Б.1 (див. додаток Б). Схема випробувань: [II-2] (сферична кінцівка (r_c=6,35 мм) циліндричного зразка – плаский диск із сталі 45). Умови випробувань: N_i=60 Н; v=0,5 м/с; T=303 К; шлях тертя: S₁=0...10 км (5,6 год.) (1-й етап – надграничні питомі навантаження тиску p₀ ≈ НВ композиту); S₂ = 10...60км (27,8 год.) (2-й етап – граничні питомі навантаження).

Як видно з табл. Б.1, для одношарового покриття КВ 40-60 мас.% PbS (від вмісту КВ в композиті) інтенсивність об'ємного зношування зразків композиту знижується у 3,67-2,49 рази відповідно (у порівнянні з композитом з КВ без покриття) на I етапі в режимі надграничних питомих навантажень та у 1,58-1,36 рази відповідно – на II етапі в режимі граничних навантажень. Збільшення вмісту PbS в одношаровому покритті від 40 до 60 мас.% (відносно вмісту КВ) або від 1,62 до 2,42 об.% вмісту покриття в композиті при приблизно однаковому вмісті КВ, тобто надлишковий вміст PbS у покритті, знижує ефект

підвищення зносостійкості композиту. Аналогічні закономірності характерні й для двошарового покриття [I шар 40-60 мас.% PbS + II шар 80 мас.% ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$)], при цьому ефект підвищення зносостійкості композиту значно зменшується в режимі надграничних питомих навантажень (у 1,18-1,02 рази відповідно) і зберігається в режимі граничних навантажень (у 1,67-1,36 рази відповідно). Якщо здійснити покриття КВ PbS та ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) у зворотньому порядку [I шар 80-100 мас.% ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) + II шар 60-80% PbS], то, при однаковому вмісті ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) 2,64 об.% у композиті (80 мас.% від вмісту КВ) та PbS 2,36 об.% в композиті (60 мас.% від вмісту КВ), однакових вмістах 5 об.% двошарового покриття та 24,01 об.% загального вмісту наповнювачів (матеріалів покриття + КВ), ефект підвищення зносостійкості композиту високий: у 2,12 рази (композит №6) та у 1,02 рази (композит №5) у режимі надграничних питомих навантажень та у 1,58 рази (композит №6) та у 1,36 рази (композит №5) у режимі граничних навантажень.

Збільшення у I шарі покриття ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) від 80 до 100 мас.% від вмісту КВ (від 2,64 до 3,27 об.% в композиті) та у II шарі PbS від 60 до 80 мас.% від вмісту КВ (від 2,36 до 3,10 об.% у композиті), тобто збільшення вмісту покриття в композиті від 5,0 до 6,37 об.% при збільшенні загального вмісту наповнювача від 24,01 до 25,13 об.% приводить до зростання зносостійкості композиту у 2,65 рази в режимі надграничних навантажень та у 1,86 рази в режимі граничних навантажень порівняно з непокритим КВ (практично ця композиція виявилася оптимальною за зносостійкістю з досліджених).

Спроба значно збільшити вміст міді на поверхні КВ за рахунок створення тришарового покриття 100 мас.% ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) (I шар) + 80 мас.% PbS (II шар) + 232 мас.% ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) від вмісту КВ в композиті (I шар 2,89 об.% + II шар 3,03 об.% + III шар 7,05 об.%) привело до значного (у 3,58 рази) зростання інтенсивності зношування композиту в режимі надграничних питомих навантажень, при цьому ефект зменшення зношування в режимі граничних навантажень залишався суттєвий – у 1,3 рази. Ці властивості композиту пов'язані з переступом межі оптимального наповнення композиту: 10 об.% покриття (12,97 об.% фактично) та 28 об.% сумарного наповнювача (30,40 об.% фактично), коли фізико-механічні властивості композиту різко погіршуються.

5.2.2. Вплив технологічних та трибологічних чинників на ефект післядії та зносостійкість полімерних композитів (див. додаток В)

5.3. Дослідження трибологічних властивостей полімерних композитів в режимі вибіркового переносу міді в контакті двох твердих тіл

1. У табл. 5.5 наведено результати дослідження впливу міді та мідних сполук на інтенсивність лінійного зношування композиту на основі ПТФЕ та наповнювачів і спряженої поверхні із сталі 45 (НВ 4,5 ГПа; $Ra_0=0,45\pm 0,05$ мкм) без мащення (повітря) та під час мащення авіаційною оливою МС-20 за схемою контакту [I-1] при умовах випробувань: $P = 2$ МПа ($N_i = 157$ Н); $v = 0,3$ м/с; $T = 333\pm 1$ К; $S = 52$ км (48,2 год.). Полімерні композити (зразки) були виготовлені з порошку полімеру – фторлон-4 (ПТФЕ)+15% або 20% (по відношенню до ПТФЕ) вуглецевого волокна, отриманого карбонізацією за температури 1123 К гідратцелюлозного волокна (УТМ-8) або графітацією за температури 2673 К поліакрилонітрильного волокна (ЛУ-2). Додатково на волокні створювали: одношарове мідне покриття складу $Cu^0 + Cu_2O + CuO$ (за модифікованою формальдегідною технологією); двошарове (ц+ц) мідне покриття складу $Cu^0 + Cu_2O$ (за цинковою технологією); дво- (ц+мф), три- (ц+ц+мф) та чотиришарові (ц+ц+ц+ мф) мідні покриття складу $Cu^0 + Cu_2O$ (з переважаючим вмістом Cu^0); одношарові покриття на основі кислот, які утворюють комплекси з міддю (табл. 5.5).

Останні покриття отримували просочуванням карбонізованих волокон (УТМ-8) стеариновою, саліциловою та малеїновою кислотами з наступною обробкою насиченим розчином $CuSO_4$ і далі, за температури 373 К, слаболужним розчином. Для порівняння створювали композити на основі порошка ПТФЕ + 372% (від КВ) порошку Cu^0 ($d \leq 50$ мкм) та ПТФЕ + 350% (від КВ) суми порошків Cu^0 ($d \leq 50$ мкм) + Cu_2O ($d \leq 50$ мкм) (1:1) (табл. 5.5). Аналіз поданих у табл. 5 результатів дозволяє зробити наступні висновки:

Вплив міді та сполук купруму на інтенсивність лінійного зношування карбопластика на основі ПТФЕ + вуглецеве волокно УТМ-8 і спряженої поверхні із сталі 45

Склад карбопластика						Інтенсивність лінійного зношування, (x10 ⁻¹⁰)		
ПТФЕ, м.ч.	ВВ, м.ч.	Сполука купруму, м.ч.	Склад сполуки купруму у покритті КВ	Сполука купруму		карбопластика (А)		спряженої поверхні металу (В)
				форма	вміст, % щодо КВ	повітря	олива МС-20	олива МС-20
85	15	–	–	–	–	–120,0	–50,5	–9,0
85	15	1,95	Cu ⁰ +Cu ₂ O+CuO (мф)	Пк (1 шар)	13	–34,8	–15,4	–2,7
85	15*	1,95	Cu ⁰ +Cu ₂ O+CuO (мф)	Пк (1 шар)	13	–40,0	–10,8	–2,5
85	15	7,5	Cu ⁰ +Cu ₂ O+CuO (мф)	Пк (1 шар)	50	–10,0	–3,1	–3,0
85	15	8,82	Cu ⁰ +Cu ₂ O (ц+ц)	Пк(2 шари)	58,8	–10,2	–3,3	–3,2
85	15	10,1	Cu ⁰ +Cu ₂ O (ц+мф)	Пк(2 шари)	67,3	–8,2	–1,6	–2,4
85	15	14,8	Cu ⁰ +Cu ₂ O (ц+ц+мф)	Пк(3 шари)	98,7	–7,4	–1,3	–1,5
85	15	18,6	Cu ⁰ +Cu ₂ O(ц+ц+ц+мф)	Пк(4 шари)	124	–6,0	–1,1	–1,3
85	15	55,8	Cu ⁰	порошок	372	–24,2	–8,9	–7,1
85	15	52,7	Cu ⁰ +Cu ₂ O (1:1)	порошок	351	–6,5	–2,2	–8,9
80	20	–	–	–	–	–109,0	–48,3	–9,4
80	20	12,4	(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₂ Cu	Пк (1 шар)	62	–56,4	–44,2	+1,2
80	20	21,8	(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₂ Cu	Пк (1 шар)	109	–48,0	–40,6	+2,1
80	20	46,7	(C ₁₇ H ₃₅ COO) ₂ Cu	Пк (1 шар)	233,5	–45,4	–35,0	+3,1
80	20	10,7	[C ₆ H ₄ (ОН)COO] ₂ Cu	Пк (1 шар)	53,5	–70,6	–46,3	+2,4
80	20	27,6	[C ₆ H ₄ (ОН)COO] ₂ Cu	Пк (1 шар)	138	–53,9	–33,6	+3,8
80	20	11,9	(CHCOO) ₂ Cu	Пк (1 шар)	59,5	–73,5	–44,4	+3,5
80	20	36,2	(CHCOO) ₂ Cu	Пк (1 шар)	181	–40,8	–36,9	+4,1
85	20	37,2	Cu ⁰ +Cu ₂ O(ц+ц+мф) + (C ₁₇ H ₃₅ COO) ₂ Cu	Пк(4 шари)	186	–5,0	–0,5	+5,2

(+) Збільшення лінійних розмірів (приріст маси); (–) зменшення лінійних розмірів (втрата маси) – знос; Пк – покриття; * вуглецеве волокно ЛУ-2.

2. Лінійна інтенсивність зношування карбопластика, армованого 15% карбонізованого волокна (КВ) УТМ-8, покритого 13-50% щодо КВ одношаровою мідною сполукою Cu⁰+ Cu₂O + CuO за модифікованою формальдегідною технологією, зменшується у 3-12 разів під час випробувань в повітряній атмосфері, у 3,3-16,3 рази – в авіаційній оливі МС-20, при цьому зношування спряженої металевої поверхні зменшується у 3,0-3,6 рази в авіаційній оливі МС-20. Заміна низькомодульного карбонізованого волокна УТМ-8 на високомодульне графітоване волокно ЛУ-2 привело до зростання зношування зразків карбопластика у 1,15 рази під час випробувань на повітрі та зменшення зношування його у 1,43 рази під час мащення авіаційною оливою

МС-20, при цьому знос спряженої металічної поверхні зменшився у 1,08 рази. Збільшення вмісту сполуки купруму у покритті з 13 до 50% зменшує зношування карбопластика у 3,5 рази (на повітрі) та 5 разів (у авіаційній оливі), при цьому знос спряженого металічного контртіла мало змінюється.

3. Лінійна інтенсивність зношування карбопластика, армованого 15% карбонізованого волокна УТМ-8, покритого 58,8-124% щодо КВ багатшаровою (2-4 шари) сполукою $\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$ за цинковою, або почергово за цинковою та модифікованою формальдегідною технологіями, зменшується у 11,8-20,0 разів (на повітрі) та 15,3-45,9 разів (в авіаційній оливі МС-20), при цьому знос металічної спряженої поверхні зменшується у 2,8-6,9 разів. Як і для одношарового покриття, для багатшарового покриття спостерігається зменшення інтенсивності зношування карбопластика та спряженої металічної поверхні із збільшенням вмісту сполуки купруму.

4. Досягти того ж ефекту, що властивий вуглецевим волокнам із покриттям сполукою купруму, можна введенням у ПТФЕ порошоків Cu^0 або $\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$ (1:1) граничної концентрації 351-372% щодо КВ, але композит при цьому має дуже низькі фізико-механічні властивості, при цьому знос спряженої поверхні практично не змінюється порівняно з композитом, наповненим лише КВ (табл. 5.5).

5. Покриття карбонізованих волокон УТМ-8 комплексами купрум стеарату, купрум саліцилату та купрум малеїнату дає певний ефект зменшення зносу (у 1,5-2,7 рази) карбопластика на повітрі, але під час мащення пари тертя авіаційною оливою МС-20 ефект зменшення зносу карбопластика становить всього 1,04-1,44 рази, при цьому спряжена поверхня має позитивний приріст лінійних розмірів $(1,2-4,1) \cdot 10^{-10}$ мм на 1 мм шляху тертя. Для такого виду покриття теж спостерігається закономірність: збільшення сполуки купруму на поверхні волокна зменшує інтенсивність зношування карбопластика та збільшує приріст лінійних розмірів спряженої металічної поверхні. Інтеркаляція графіту і графітових волокон FeCl_3 без покриття або з мідним покриттям (див. додаток Е).

6. Найбільший ефект спостерігається під час поєднання у 4-х шаровому

покритті: I, II шару ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) (за цинковою технологією) + III шар ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) (за модифікованою технологією) + IV шар $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{Cu}$ (табл. 5.5): інтенсивність зношування карбопластика знижувалася: у 21,8 рази на повітрі та у 96,6 раз – в авіаційній оливі, а приріст на поверхні металічного контртіла становив $5,2 \cdot 10^{-10}$ мм на 1 мм шляху тертя.

7. Для дослідження вибрані карбопластики на основі епоксидної і фенолформальдегідної смол (60:40) і низькомодульних вуглецевих (карбонізованих за 1123 К) волокон УТМ-8 та графітованих за 2673 К волокон ТГН-2м, середньоміцних (карбонізованих за 1773 К) волокон Урал Т-15 (всі на основі гідратцелюлози ГЦ) та високомодульних (графітованих за 2673 К) волокон ЛУ-2 на основі поліакрилонітрилу (ПАН). Мазильною основою були вибрані: модельна океанська вода, 5%-ний розчин гліцеролу у воді, гліцерол, компресорана олива КС-19. Використовували пари тертя карбопластик на основі ароматичного поліаміду фенілон С-2 – мідні сплави [при мащенні океанською водою] або епоксифенольний карбопластик – сталь 45 (НВ 4,5 ГПа; $R_{a0}=0,25\pm 0,02$ мкм) [решта випробувань].

Випробування проведені за схемою контакту [I-1]: $P = 3$ МПа; $V = 0,6$ м/с; $T=302\pm 2$ К; $S = 1000$ км (океанська вода) та [I-5]: $P = 3$ МПа; $V = 0,54$ м/с; $T = 305\pm 2$ К; $S = 120$ км (решта середовищ). Мідь у мастило (гліцерол або мінеральну оливу) вводили у вигляді колоїдних частинок з додаванням ПАР, мідненого колоїдного графіту, органічних сполук (ВЖК), сполук неорганічних (CuSO_4) або органічних $((\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu})$ кислот (табл. 5.6). Всі випробування проведені для неметалізованих та міднених вуглецевих волокон. Міднення графіту та вуглецевих волокон проводили за розробленою цинковою технологією. Дослідження процесу зношування карбопластика графелон-20 на основі АПА + 20% ГВ ТГН-2м під час тертя по бронзах проводили у неперервному потоці (швидкість $0,50\text{-}0,75$ мм³/с) модельної океанської води такого складу: $\text{NaCl} - 26,518$ г/л; $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 2,447$ г/л; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 6,765$ г/л; $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 2,252$ г/л; $\text{KCl} - 0,723$ г/л; $\text{NaHCO}_3 - 0,202$ г/л; $\text{NaBr} - 0,083$ г/л.

У якості контртіл використані: мідь електролітична М1 (НВ 658 МПа) та бронзи: Бр ОФ 6,5-0,15 (Sn 6,5%; P 0,15%), (НВ 860 МПа); Бр КМц 3-1 (Si 3%;

Mn 1%), (НВ 730 МПа); Бр ОС 12-2 (Sn 12%; Pb 2%), (НВ 1100 МПа); Бр БНТ 2,5-1 (Be 2,5%), загартована (НВ 3920 МПа).

Таблиця 5.6

Залежність інтенсивності об'ємного зношування $J, \times 10^{-7}$ [мм³/Н·м] карбопластика, армованого неметалізованим та металізованим волокном УТМ-8, від природи мастила та шляху тертя

Мастило	Шлях тертя			
	0-20 км		40-100 км	
	УТМ-8	Сu-УТМ-8	УТМ-8	Сu-УТМ-8
Вода + 5% гліцерину	79,0	30,0	29,0	0,1
Гліцерин	20,0	6,6	7,6	1,2
Гліцерин + 5% графіту	17,4	5,6	4,2	0,8
Гліцерин + 5% мідненого графіту	6,2	3,7	1,0	0,4
Гліцерин + 5% (CH ₃ COO) ₂ Cu	14,0	12,0	2,4	15,0
Гліцерин + 5% CuSO ₄	21,0	6,2	3,9	6,9
Гліцерин + 5% CuSO ₄ + 5% графіту	29,0	7,4	9,4	11,6
Гліцерин + 5% CuSO ₄ + 5% мідненого графіту	28,0	10,0	8,3	19,0
Гліцерин + 5% (ПАР+ порошок Cu ⁰)	15,0	6,2	2,5	0,9
Гліцерин + 5% ВЖК-Сu	9,0	4,1	1,7	0,7
Компресорна олива КС-19	46,0	26,0	5,3	3,2
Компресорна олива КС-19 + 5% ВЖК-Сu	27,0	18,0	23,0	18,0
Компресорна олива КС-19 + 5% ВЖК-Сu + 5% (ПАР+ порошок Cu ⁰)	18,0	12,0	21,0	1,7
Компресорна олива КС-19 + 5% ВЖК-Сu + 5% (ПАР+ порошок Cu ⁰) + 15% КА-Сu	16,2	8,3	14,5	1,2

Вихідна шорсткість поверхні мідних сплавів була в межах $Ra_0=0,35\pm 0,02$ мкм.

Результати дослідження показали на значну залежність зношування від вмісту і кількості шарів міді та технології міднення ВВ. За іншими умовами ($P=3$ МПа, $S=100$ км) досліджували зношування (рис. 5.13) полімерного композиту на основі епоксидної та феноло-формальдегідної смол (1:1), наповнених: 47 % КВ УТМ-8 (ГЦ, LM, $T_k=1123$ К) (1), 43% ГВ ТГН-2м (ГЦ, LM, $T_k=2673$ К) (2), 55 % ГВ ЛУ-2 (ПАН, НМ, $T_k=2673$ К) (3), 40 % КВ Урал-15 (ГЦ, МТ-ММ, $T_k=1773$ К), покритого [Cu⁰+Cu₂O] (4), у режимі широкосмугового ВПМ, під час мащення гліцеролом + 5 % мідненого високодисперсного колоїдного графіту С-1, неорганічними та органічними сполуками купруму.

8. За результатами експериментів розраховали вибіркові оцінки для теоретичних відповідних величин:

а) автокореляційної функції інтенсивностей зношування зразків (J_3) полімерних композитів для вибраного часу (T_0) [або шляху тертя (S_0)]:

$$R_{xx}(\tau) = R_{xx}(S) = \lim_{T_0} \frac{1}{T} \int_0^T J_3(\tau_i) \cdot J_3(\tau_i + \Delta\tau) d\tau; \quad (5.3)$$

б) обопільно-кореляційної функції інтенсивностей зношування зразків (J_3) полімерних композитів та металічного контртіла (J_k) для вибраного часу (T_0) [або шляху тертя (S_0)]:

$$R_{xy}(\tau) = R_{xy}(S) = \lim_{T_0} \frac{1}{T} \int_0^T J_3(\tau_i) \cdot J_k(\tau_i + \tau_0) d\tau. \quad (5.4)$$

Результати досліджень (рис. 5.13) за автокореляційною (а) та обопільно-кореляційною (б) функціями дозволили виявити ефективність ВПМ у зниженні зношування полімерних композитів, при цьому складений мінорантний ряд за максимальними величинами амплітуд коливань ВПМ:

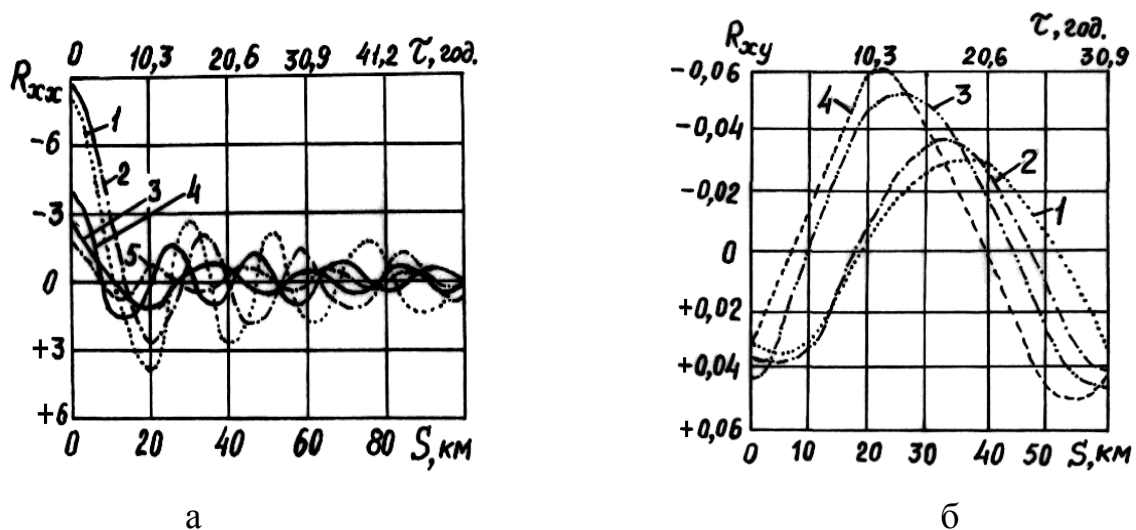


Рис.5.13. Автокореляційні R_{xx} (а) та обопільно-кореляційні R_{xy} (б) функції інтенсивностей зношування карбопластика на основі епоксидної і фенолформальдегідної (60:40) смол та вуглецевих волокон: 1 – 47% низькомодульного карбонізованого (за 1123 К) на основі ГЦ-волокна УТМ-8; 2 – 43% низькомодульного графітованого (за 2673 К) на основі ГЦ-волокна ТГН-2м; 3 – 55% високомодульного графітованого (за 2673 К) на основі ПАН-волокна ЛУ-2; 4 – 40% омідненого середньої міцності та модуля карбонізованого (за 1773 К) ГЦ-волокна Урал-Т15 у режимі широкопasmового випадкового процесу.

Першим доказом механізму вибіркового процесу переносу міді є збільшення коливання інтенсивностей зношування карбопластика і розрихлення мід-

ного шару під час додавання до високомодульного графітованого волокна ЛУ-2 низькомодульного графітованого волокна ТГН-2м, ще у більшій мірі низькомодульного карбонізованого волокна УТМ-8, а додавання до карбопластика з будь-яким волокном фенілонового паперу (сильного діелектрика) приводить до сповільнення електрохімічних процесів у контакті карбопластик – сталь і затримки формування мідного шару до шляху тертя 80-100 км. Мала амплітуда коливань інтенсивностей зношування і більший часовий період характерні для мідненого вуглецевого волокна Урал-Т-15 типу МТ ($T_k=1773$ К) і мащення гліцеролом + 5% мідненого графіту С-1.

Другим доказом переваг вибіркового переносу міді у механізмі зношування є те, що при терті в мастилі з міддю в будь-якій формі анізотропія властивостей орієнтованих карбопластиків впливає в меншій мірі, ніж при терті в мастилі без міді або без мащення (при мащенні орієнтаційні співвідношення зберігаються такими, як і при терті без мащення). Але разом з тим, і в цьому випадку анізотропія властивостей у разі армування вуглецевими тканинами впливає на зношування менше, ніж при армуванні вуглецевими волокнами.

Третім доказом привалювання вибіркового переносу міді у механізмі зношування є наступне. Як видно із рис. 5.13 б, максимуми обої-кореляційної функції інтенсивностей зношування карбопластика та металічного контртіла R_{xy} не співпадають для одного мастила та для одного карбопластика, але із різними вуглецевими волокнами, причому зміщення максимумів у бік малих значень часу (шляху тертя) зростає із збільшенням температури карбонізації (T_k) вуглецевого волокна і, особливо, після оміднення ВВ. Спостерігається зміна режиму вибіркового переносу міді під час впливу попередніх процесів на наступні з певним зсувом у часі.

Так як час проходження рідкого мастила через контактні шпарини порівняний з періодом квантування випадкового процесу, то основною причиною зміщення максимумів R_{xy} обої-кореляційних функцій є наявність у поверхнях спряженої пари квазірідкої міді, при цьому швидкість її течії значно менша за швидкість течії рідкого мастила через контактні шпарини. Це приводить до накопичення квазірідкої міді у контактному об'ємі,

що, безумовно, зумовлює порушення режиму вибіркового переносу і, відповідно, підвищення зношування

5.4. Оптимізація матеріалу флубон для стендових та промислових випробувань

1. Формування щільно упакованої структури полімерного композиту залежить від тривалості попереднього подрібнення та вмісту вуглецевого волокна в ПТФЕ матриці. На рис. 5.14 показана залежність діелектричної проникності та тангенсу кута електричних втрат зразка полімерного композиту на основі ПТФЕ + 20% 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 з наступним змішуванням композиції 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. 5.14, ці величини зростають із збільшенням часу подрібнення композиції та волокон, а потім різко зменшуються, внаслідок формування оптимальної структури, при цьому цей процес завершується за 20 хв. змішування композиції 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 оптимального складу була вибрана оптимальна технологія з 10 хв. попереднього подрібнення карбонізованих волокон в МРП-1 (7000об./хв.) + 5 хв. змішування компонентів порошків ВВ та ПТФЕ у цьому ж млинку.

2. 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 (C) (рис. 5.15,

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 353 ± 1 К не має максимумів і крива $\text{tg } \delta^* - T$ має спадний характер.

Таку поведінку композиту на основі 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 полімерного композиту 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. 5.15, крива 2, 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 композитного матеріалу, що повинно відповідати максимальній зносостійкості зразків, причому графітоване волокно у більшій мірі знижує $\text{tg } \delta^*$, ніж карбонізоване.

Такі результати відрізняються від відомих, що пов'язано з хемо-механо-активаційною технологією отримання досліджених композиційних матеріалів. Зміна природи та властивостей матриці та волокна безумовно буде змінювати ці закономірності та оптимальний вміст ВВ.

3. Обґрунтування (додаток Д) вибору карбонізованого за 1123 К вуглецевого волокна УТМ-8 за зносостійкістю полімерного композиту на основі ПТФЕ+20% ВВ у порівнянні з 39 іншими волокнами приведено в табл. Д.1, а у

табл. Д.2 обґрунтована таким же чином оптимальна композиція на основі ПТФЕ+5% ВВ+15% коксу.

4. Порівняння трибологічних властивостей вуглецевих волокон без покриття (УТМ-8, ТГН-2м, ВМН-4); з покриттям: 12% піровуглецю (ТМП-3), 0,3% SiC (ТКК-1), 2% SiC (ТКЦ-1), 10% F (ВМН-4Ф), 58% $[Cu^0+Cu_2O]$ (ц) I шар+[Cu^0+Cu_2O] (мф) II шар у складі полімерної композиції (20% ВВ)+80% ПТФЕ, для однокомпонентного та двокомпонентного наповнювачів за зносостійкістю в умовах надвисоких і високих питомих навантажень (табл. Д.2) дозволило обґрунтувати вибір розроблених мідних покриттів за (ц) і (мф) – технологіями.

5. Результати фрикційних випробувань оптимізованих композитів в умовах гранично надвисоких та високих тисків приведено у додатку Ж.

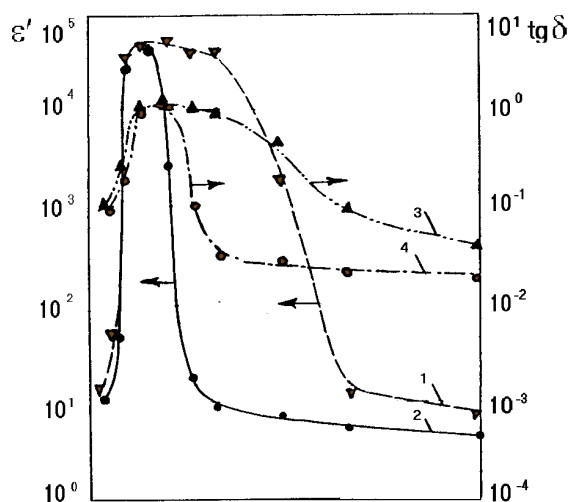


Рис. 5.14. Залежність діелектричної проникності ϵ' (1, 2) та тангенса кута електричних втрат $\text{tg } \delta$ (3, 4) зразків композиту на основі ПТФЕ + 20% КВ від часу змішування τ_1 композиції з волокнами довжиною 2-20 мм (1, 3) в дробарці МРП-1 (7000 об./хв.) та від часу попереднього подрібнення τ_0 волокон і наступного змішування 5 хв. (2, 4) в МРП-1.

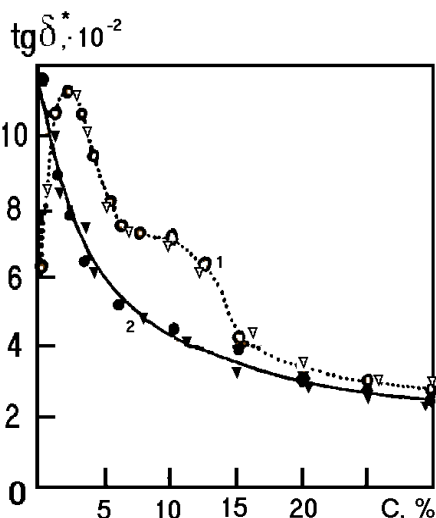


Рис. 5.15. Залежність максимуму тангенса кута механічних втрат $\text{tg } \delta^*$ зразків композиту на основі ПТФЕ за 303 ± 1 К (1) та тангенса кута механічних втрат $\text{tg } \delta^*$ за 353 ± 1 К (2) від вмісту дисперсної фази – ВВ під час подрібнення волокон 10 хв. і змішування полімерної композиції 5 хв. (\blacktriangledown ; ∇ – ПТФЕ + ТГН-Т ($T_k = 1123$ К); \bullet ; \circ – ПТФЕ + УТМ-8-1с ($T_k = 1123$ К)).

Висновки до розділу 5

1. За допомогою автокореляційних функцій показано, що зміна

інтенсивності зношування карбопластика без або з мідненими вуглецевими волокнами під час мащення мастилами, які містять мідь, у часі носить автоколивальний характер, причому максимальний характер коливань припадає на початковий шлях тертя, а частота та періоди цих коливань для різних ділянок шляху тертя та мастильних матеріалів не збігаються.

2. Джерело міді у вибіркового процесі переносу міді за ефективністю зменшення зношування утворюють ряд: мідний комплекс з адуктом на основі моногліцидилового ефіру та поліаміну > міднений дисперсний графіт > міднене вуглецеве волокно > сполука купруму з високомолекулярними жирними кислотами > сполука органічної кислоти з Cu (II) > високодисперсна мідь з поверхнево-активними речовинами > сполука неорганічної кислоти з міддю.

3. У науковий обіг вперше введено означення показників навантажувального та часового ефектів післядії, які дають кількісну оцінку впливу процесів та механізмів тертя та зношування і-етапу на j-етап при певних співвідношеннях питомих інтенсивностей об'ємного зношування, визначених у процесі експерименту для двох нормальних навантажень на зразок під час $N_i = \text{var}$ та (або) для двох шляхів (часу) тертя та зношування під час $N_i = \text{const}$.

4. Показано, що час активації композиції за ступінчатим навантаженням впливає на зношування композитів у більшій мірі, ніж як під час сталого навантаження, при цьому для композиту з мідненим карбонізованим волокном вплив більший, ніж для композиту з вихідним неметалізованим карбонізованим волокном.

5. Встановлено, що під час протизносних випробувань зразків композитів, як під час ступінчатого надграничного питомого навантаження $N_i = \text{var}$, так і під час сталого граничного та помірного питомого навантаження ($N_i = \text{const}$) з високою ймовірністю проявляється часовий ефект післядії – вплив процесів зношування і-моменту на j-момент часу; при цьому часовий ефект післядії значно впливає на зношування зразків композитів під час ступінчатого змінного навантаження, ніж під час сталого навантаження, і тим сильніше, чим більше навантаження, при цьому, композити, що містять міднені карбонізовані волокна, більш чутливі до часового ефекту післядії у режимі ступінчатого

навантаження, ніж волокна без покриття при зміні часу активації композиції від 4 до 30 хв., тобто вибірковий механізм переносу міді більше залежить від часового ефекту післядії, ніж механізм переносу ПТФЕ на спряжені поверхні.

6. Порівняння цинкової та модифікованої формальдегідної технологій міднення карбонізованого волокна показало, що у режимі надвисоких змінних навантажень зразки композитів, які містять міднені ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) волокна, отримані за модифікованою формальдегідною технологією мають перевагу порівняно з волокнами отриманими за цинковою технологією при $N_i = 200\text{H}$, а при $N_i = 450\text{H}$ – ефект має зворотній характер, тобто для таких композитів часовий ефект післядії залежить від навантаження, а введення у композит волокон, покритих $\text{Ni}^0 + \text{P}$, підтверджує ці висновки.

7. У граничних умовах сталого навантаження ($N_i = 100\text{H} = \text{const}$) ефект від чинника післядії зростає у залежності від вмісту в композиті волокна та ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$)-покриття, при цьому максимальний позитивний ефект післядії настає для оптимального вмісту інгредієнтів, що доводить для цих композитів малий вплив і-попередніх процесів та механізмів тертя та зношування на j-наступні на шляху (часу) випробувань.

8. Під час порівняння протизносних властивостей у режимі надграничних навантажень ($N_i = \text{var}$) композитів (1) на основі ПТФЕ з карбонізованими волокнами, покритими першим шаром складу ($\text{Ni}^0 + \text{P}$) та другим шаром складу ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) з композитами (2) на основі ПТФЕ з карбонізованими волокнами, покритими першим шаром складу ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) та другим шаром складу ($\text{Ni}^0 + \text{P}$), знайдено, що порядок розташування металічних шарів на поверхні карбонізованих волокон суттєво впливає на зносостійкість композитів: зносостійкість суттєво зменшується під час переходу від першого (1) до другого (2) композиту у 2,16...11,14 рази, що підтверджує зміцнюючу роль нікола для мідного покриття під час тертя та зношування. При цьому вплив ефекту післядії на процеси та механізми тертя та зношування для цих двох типів композитів суттєво різний: для першого (1) композиту показник ефекту післядії дорівнює 1,50-3,62, а для другого (2) композиту – 1,09-1,46, що засвідчує роль нікола (2-го шару) як екрана мідного (1-го шару) покриття на поверхні КВ, який гальмує

зміну процесів і механізмів тертя та зношування, які впливають за механізмом післядії на наступні процеси та механізми.

9. Експериментально підтверджено явище удосконалення турбостратної структури високодисперсних карбонізованих вуглецевих волокон під час термо-хемо-механічної активації.

РОЗДІЛ 6

СТЕНДОВІ ТА ПРОМИСЛОВІ ВИПРОБУВАННЯ МАТЕРІАЛІВ

6.1. Досліджені матеріали

Досліджена роботоздатність компресорних ущільнювальних кілець, виготовлених із матеріалів:

- *старого покоління* (металів: чавуна, бронзи), полімерних композитів на основі ПТФЕ, які містили порошки коксу, графіту, MoS_2 ;
- *нового покоління* полімерів на основі ПТФЕ та АПА, які містили дисперсії ВВМ карбонізованих та графітованих волокон (без покриття) та порошки графіту, MoS_2 ;
- *розробленого покоління* за результатами дисертаційної роботи на основі ПТФЕ: флубон-15МВ та флубон-20МВ, які містили карбонізовані вуглецеві волокна з покриттям $[\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}]$ (50 % від маси ВВ) (табл. 6.1). У матеріалах нового і розробленого покоління ВВ, отримані за ХМА-технологією, змішування композиції – теж за ХМА-технологією.

6.2. Стендові випробування матеріалів

Дослідження матеріалів (табл. 6.1) поршневих кілець ущільнень виконані на експериментальній установці на базі ІV східця автоматизованого кисневого стенду-компресора 2РК-1,5/220БС, який працював без змащування циліндрів під час стискання атмосферного вологого повітря [середня швидкість поршня дорівнювала $\bar{v}=1,2$ м/с; матеріал циліндру – сталь 30Х13 (НВ 3 ГПа; $Ra_0 = 0,25 \pm 0,05$ мкм); температура повітря на вході $T_B=270-278$ К; температура нагнітання $T_H=293$ К; тиск всмоктування $p_B=7$ МПа, тиск нагнітання $p_H=20$ МПа, максимальний перепад тиску $\Delta p_{\max}=18,4$ МПа; час випробувань $\tau_B=200$ год.]. Отримані такі результати для матеріалів: *старого покоління* (полімерні композити) – середня швидкість зношування $\bar{J}_V=1,3-2,5$ мкм/год.; розрахований ресурс роботи ущільнення $\tau_p=600-1150$ год.; для матеріалів *нового покоління* – $\bar{J}_V=0,18-0,50$ мкм/год. (на основі ПТФЕ); $\tau_p=3000-8330$ год. та $\bar{J}_V=0,68$ мкм/год.; $\tau_p=2200$ год. (на основі АПА); *розробленого матеріалу* – $\bar{J}_V < 0,09$ мкм/год.; $\tau_p > 16.670$ год. (флубон-20МВ); $\bar{J}_V < 0,05$ мкм/год.; $\tau_p > 29920$ год. (флубон-15МВ) (табл. 6.2).

Об'ємний склад досліджених марок композиційних матеріалів флубон, АФГМ і Ф4К20 на основі ПТФЕ [1-11]

Марка матеріалу	Вміст компонентів, об.%						
	ПТФЕ	КВ УТМ-8	ГВ ТГН-2М	графіт С – 1	MoS ₂	кокс	Пк [Cu ⁰ +Cu ₂ O]
АФГМ	65,89	-	-	24,06	10,05	-	-
Ф4К20	80,0	-	-	-	-	20,0	-
Флубон – 15	79,55	20,45	-	-	-	-	-
Флубон – 15(20)	73,30	26,70	-	-	-	-	-
Флубон – 15(30)	61,56	38,44	-	-	-	-	-
Флубон – ДМ-1	75,80	18,41	-	-	5,79	-	-
Флубон – ДМБ	72,10	-	23,50	-	4,40	-	-
Флубон – 20	73,32	24,43	1,79	0,46	-	-	-
Флубон – ДМА	76,27	18,23	1,91	-	3,59	-	-
Флубон – ГС1	73,17	17,49	1,84	7,50	-	-	-
Флубон – ДМГС1	74,72	16,86	2,36	3,85	2,21	-	-
Флубон – ПУ	74,64	15,22	5,66 ¹	4,48 ²	-	-	-
Флубон– К10КВ10	76,51	13,93	-	-	-	9,56	-
Флубон– К15КВ5	78,21	7,12	-	-	-	14,67	-
Флубон – 15МВ	78,20	20,1 ³	-	-	-	-	1,7 ⁵
Флубон 20МВ	70,9	26,8 ⁴	-	-	-	-	2,3 ⁶

¹ з покриттям 12 мас.% піровуглецем;

² пірографіт;

³ співвідношення ПТФЕ:КВ = 85 : 15 мас.%;

⁴ співвідношення ПТФЕ:КВ = 80 : 20 мас.%;

⁵ 7,5 мас.% покриття [Cu⁰+Cu₂O] – 50 мас.% від маси КВ;

⁶ 10 мас.% покриття [Cu⁰+Cu₂O] – 50 мас.% від маси КВ.

Матеріал графелон-20 був виготовлений на основі ароматичного поліаміду фенілон С-2 (80 мас.%) + 20 мас.% графітованого вуглецевого волокна ТГН-2м, отриманого за ХМА-технологією [12-16].

Стенові випробування матеріалів старого (АФГМ, Ф4К20), нового (графелон-20, флубон-К15КВ5, флубон-ДМБ, флубон-15(20)) та розробленого флубон-20МВ, флубон-15МВ) поколінь у вигляді поршневих кілець ущільнень поршня – циліндру ІV східця стенда-компресора 2РК-1,5/220-БС (вологе повітря) [17]

Матеріал поршневих кілець ущільнень	Середня швидкість зношування кілець, мкм/год.	Розрахований ресурс роботи ущільнення, год.
<i>Старого покоління</i>		
АФГМ	2,50	600
Ф4К20	1,30	1150
<i>Нового покоління</i>		
Графелон-20	0,68	2200
Флубон-К15КВ5	0,50	3000
Флубон-ДМБ	0,25	6000
Флубон-15(20)	0,18	8330
<i>Розробленого покоління</i>		
Флубон-20МВ	<0,09	>16670
Флубон-15МВ	<0,05	>29920

6.3. Промислові випробування матеріалів

Дослідження матеріалів (табл. 6.1) поршневих кілець ущільнень здійснено на **компресорі 2ГМ4-1,3/12-250**, який працював при повному мащенні (чавун, бронза, Ф4К20) або без мащення (решта матеріалів) циліндрів під час стискання природнього газу [I-IV східці, $\bar{v}=3,7$ м/с; матеріал циліндру – сталь 40Х (НВ 3 ГПа; $R_{a0} = 0,2\pm 0,6$ мкм). $p_b=1,15-13$ МПа; $p_n=3,7-24$ МПа; $T_b=271-278$ К, $T_n=348-393$ К; $\tau_b=50-3533$ год.] (табл. 6.3). Отримані такі результати для ущільнювальних кілець для матеріалів: *старого покоління* – \bar{J}_v =[повний ресурс]; $\tau_p = 50-150$ год. (з чавуна); 300-330 год. (з бронзи); 2700 год. (з Ф4К20); для матеріалів *нового покоління* – \bar{J}_v =[повний ресурс]; $\tau_p=2778$ год. або $\bar{J}_v < 0,5$ мкм/год.; за 1010-2870 год.; для *розробленого матеріалу*: $\bar{J}_v < 0,002 \approx 0$ мкм/год.; $\tau_p > 25000$ год.

Тиск у всмоктувальному і нагнітальному патрубках та температура газу за східцями компресора 2ГМ4-1,3/12-250

Східці	Тиск, МПа		Температура, К	
	Всмоктування	Нагнітання	Всмоктування	Нагнітання
I	1,15	3,7	271-278	393
II	3,7	7,2	393	353
III	7,2	13,0	353	348
IV	13,0	23-25	348	393

Для аналізу результатів промислових випробувань (табл. 6.4) використаємо розшифровку об'ємного складу різних марок матеріалу флубон (табл. 6.1). Після певного часу випробувань були зроблені заміри величин зносу поршневих кілець та дана оцінка їх стану. Зносостійкість оцінювалася за величиною швидкості зношування: більше або менше 0,05 мкм/год., або інтенсивне зношування. Як видно з табл. 6.4, збільшення вмісту карбонізованого волокна від 20,45 до 38,44 об.% у марках флубон, що містять лише одне волокно КВ [флубон-15, флубон-15(20) і флубон-15(30)], приводить до зменшення зносостійкості і роботоздатності поршневих кілець. Найбільші напрацювання поршневих кілець спостерігалися: 1) для матеріалу флубон-15 – до 3533 год. на I, II східцях, до 2871 год. на I–III східцях та 1628 год. на I–IV східцях при швидкості зношування менше 0,05 мкм/год.; 2) для матеріалу флубон-15(20) – до 1530 год. на I–IV східцях. Разом з тим, в окремих випробуваннях через 1200 год. напрацювання флубон-15 спостерігалось витіснення (екструзії) матеріалу кільця в зазор між поршнем і гільзою на III–IV східцях, а для флубона-15(20) – інтенсивне зношування (більше 0,05 мкм/год.) через 1017-1552 год. на I–IV східцях. Таким чином, можна спрогнозувати, що оптимальний вміст карбонізованого волокна в ПТФЕ лежить в межах 16-26 об.%. Підсумкові результати за табл. 6.4 випробувань матеріалів на основі ПТФЕ в компресорі 2ГМ4-1,3/12-250 приведені в табл. 6.5.

Результати промислової експлуатації матеріалів флубон, Ф4К20, чавуна та бронзи в якості ущільнювальних кілець у компресорі 2ГМ4-1,3/12-250 (середовище-природний газ) [17, 18]

Матеріал	Ущільнювальні поршневі кільця				
	Східець компресора	Час окремих випробувань, год.	Швидкість зношування, мкм/год.	Стан кілець	
1	2	3	4	5	
Флубон-15	I – IV	1010,1628	< 0,05	нормальний	
	I – III	2418, 2871	< 0,05	нормальний	
	I, II	3533	< 0,05	нормальний	
	III, IV	1200	-	витіснення через зазор	
	IV	1200, 1200	-	витіснення через зазор	
Флубон-15(20)	I – IV	1008, 1010, 1219, 1297, 1417, 1530	< 0,05 < 0,05 < 0,05	нормальний нормальний нормальний	
	II, IV	1017, 1017	< 0,05	нормальний	
	I, III	1552	> 0,05	інтенсивне зношування	
	I – IV	1012	> 0,05	інтенсивне зношування	
Флубон-ДМ-1	I – III	134	>0,05	інтенсивне зношування, руйнування, витіснення через зазор	
	IV	270	< 0,05	нормальний	
	I – III	390, 1010, 900	< 0,05	нормальний	
	IV	900, 900	< 0,05	нормальний	
Флубон-ДМБ	IV	150	< 0,05	нормальний	
	I – III	1010, 1200	< 0,05	нормальний	
	III, IV	366, 366	-	витіснення через зазор	
	I – II	2731	< 0,05	нормальний	
	I – II	2778	-	витіснення через зазор	
	II– IV	1392	-	витіснення через зазор	
	III	366	-	витіснення через зазор	
IV	1428	-	витіснення через зазор		
Флубон-20	I – IV	353, 1010, 925, 1530, 1324, 2324	< 0,05 < 0,05 < 0,05	нормальний нормальний нормальний	
	Флубон-ДМА	I – IV	1006, 1010, 2120	< 0,05	нормальний
		I, II	927	< 0,05	нормальний
II		1180	< 0,05	нормальний	
II, III		150, 150	-	витіснення через зазор	
I – III		848	>0,05	інтенсивне зношування	
IV		1428, 1428	-	ерозійний знос	
I		1392	-	руйнація кілець	
IV	1428	> 0,05	руйнація кілець		

1	2	3	4	5
Флубон-ГС-1	I – IV	300	< 0,05	нормальний пластична деформація, витіснення через зазор руйнація кілець
	I – IV	672	-	
	I – IV	672	-	
Флубон-ДМГ- С-1	I – IV	556, 700, 1249	< 0,05 < 0,05	нормальний нормальний руйнація кілець
	I – IV	700, 1619	-	
Флубон-ПУ	I – IV	598	< 0,05	нормальний інтенсивне зношування
	I - IV	1498	> 0,05	
Флубон- К10КВ10	I – IV	100, 293, 391, 900, 1002, 1002	< 0,05 < 0,05 < 0,05	нормальний нормальний нормальний нормальний нормальний інтенсивне зношування
	I – IV	1010	< 0,05	
	III	2731	< 0,05	
	IV	2778	> 0,05	
Флубон- К15КВ5	I – IV	500, 1010	< 0,05	нормальний нормальний нормальний витіснення через зазор витіснення через зазор витіснення через зазор
	I – II	432, 798, 798	< 0,05 < 0,05	
	III	366, 366, 798	- -	
	I - IV	1104	-	
Флубон-15МВ	I – IV	485, 2445	≈ 0	нормальний, відсутній знос нормальний
		3200	≈ 0	
	II - IV	1058	<< 0,05	
Чавун	I – IV	50, 150	повний знос	повний ресурс під час повного мащення
Бронза	I – IV	300, 330	повний знос	повний ресурс під час повного мащення
Ф4К20	I – IV	2700	повний знос	повний ресурс під час повного мащення

Введення у флубон додатково 3,59-7,5 об.% MoS_2 або графіту С-1, або їх суміші (флубон-ДМ, флубон-ДМБ, флубон-ДМА, флубон-ГС-1, флубон-ДМГ-С-1) приводить до зниження часу напрацювань, незважаючи на те, що композиції містили менше (16,86-18,41 об.%) карбонізованого волокна, ніж флубон-15(20,45 об.%) і флубон-15(20) (26,7 об.%). Так, для флубона-ДМ максимальне напрацювання при мінімальній швидкості зношування (<0,05 мкм/год.) складало 900-1010 год. на I–IV східцях, для флубона-ДМБ – до 1200 год. на I–III східцях, для флубон-ДМА – до 2120 год. на I–IV східцях,

Підсумкові порівняльні результати за табл. 6.4 випробувань ущільнювальних кілець із матеріалів на основі ПТФЕ та металів (чавун, бронза) в компресорі 2ГМ4-1,3/12-250 (природний газ)

Ущільнення	Матеріал поршневого кільця	Час випробувань, год.	Тиск		Швидкість зношування, мкм/год.	Розрахований ресурс роботи, год.
			всмоктування, МПа	нагнітання, МПа		
I східця	Флубон-15(20)	3533	1,15	3,7	< 0,5	> 10000
I східця	Флубон-15М	3200	1,15	3,7	< 0,002	> 25000
II східця	Флубон-15(20)	3533	3,7	7,2	< 0,5	> 10000
II східця	Флубон-15М	3200	3,7	7,2	< 0,002	> 25000
III східця	Чавун	150	7,2	13,0	повний знос	150 повний ресурс
III східця	Бронза	330	7,2	13,0	повний знос	330 повний ресурс
III східця	Ф4К20	2700	7,2	13,0	повний знос	2700 повний ресурс
III східця	Флубон-15(20)	3533	7,2	13,0	< 0,05	> 10000
III східця	Флубон-15М	3200	7,2	13,0	< 0,002	> 25000
IV східця	Чавун	50	13,0	24,0	повний знос	50 повний ресурс
IV східця	Бронза	300	13,0	24,0	повний знос	300 повний ресурс
IV східця	Ф4К20	2700	13,0	24,0	повний знос	2700 повний ресурс
IV східця	Флубон-15(20)	3533	13,0	24,0	< 0,05	> 10000
IV східця	Флубон-15М	3200	13,0	24,0	< 0,002	> 25000

для флубона-ГС-1 – до 300 год., для флубон-ДМГ-С-1 – до 1249 год. Разом з тим, частіше спостерігалися відмови після 134-2778 год. напрацювань як на високонавантажених, так і на низьконавантажених східцях. Характер відмов: інтенсивне зношування, часткова руйнація кільця, витіснення через зазор, ерозійне зношування, пластична деформація тощо.

Із таких марок матеріалів найбільший оптимальний склад мала композиція флубон-20, яка містила 24,43 об.% карбонізованого волокна, 1,79 об.% графітованого волокна, 0,46 об.% графіту-С-1. Для такого матеріалу час напрацювань становив 2324 год. при мінімальному зносі. Покриття графітованого волокна і графіту піровуглецем не змінює працездатність матеріалу, який містить 15,22-16,86 об.% карбонізованого волокна і ~ 4 об.% графіту (порівнянням напрацювання до відмови флубона ДМГ-С-1 і флубона-ПУ).

Часткова заміна 20 мас.% (10-15 мас.%) карбонізованого волокна на 10-15 мас.% (9,56-14,67 об.%) порошку коксу показала, що оптимальна композиція (напрацювання до 2731 год.) повинна містити 13,93 об.% карбонізованого волокна і 9,56 об.% коксу. Введення в композицію, що містить 15 мас.% (20,10 об.%) карбонізованого волокна з мідним покриттям (1,7 об.% = 7,57 мас.%) привело до значного підвищення зносостійкості і працездатності, що перевищує 3200 год. досягаючи 25000 год. – фактично квазібеззносності.

Дослідження цих матеріалів у компресорі АГНКС 4HR3KN-200/210-5-249WLK (природній газ) з параметрами (табл. 6.6) показало на аналогічні результати, що отримані в компресорі 2ГМ4-1,3/12-250.

Таблиця 6.6

Тиск у всмоктувальному і нагнітальному патрубках та температура газу за ступенями компресора 4HR3KN-200/210-5-249WLK

Східець	Тиск, МПа				Температура, К		
	Всмоктування при тискові на вході		Нагнітання при тискові на вході		Всмоктування	Нагнітання при тискові на вході	
	0,3 МПа	0,5 МПа	0,3 МПа	0,5 МПа		0,3 МПа	0,5 МПа
I	0,3	0,5	1,2	1,8	258-288	365	365
II	1,2	1,8	3,4	5,1	323	414	414
III	3,4	5,1	9,6	14,5	323	414	414
IV	9,6	14,5	24,4	24,4	323	413	375

Висновки до розділу 6

1. Ресурс роботи в компресорі 2РК-1,5/220БС (вологе повітря) ущільнювальних кілець виготовлених із *розробленого матеріалу* флубону-15МВ та флубону-20МВ (міднені карбонізовані волокна, що отримані за ХМА-техно-

логією), зріс більше, ніж у 2,0-3,6 рази порівняно з найкращим матеріалом *нового покоління* із флубону-15(20) (неметалізоване карбонізоване волокно, що отримане за ХМА-технологією) та найкращими матеріалами *старого покоління*: Ф4К20 – більше, ніж у 14,5-26,0 рази та АФГМ – більше, ніж у 27,8-49,9 рази.

2. Ресурс роботи в компресорі 2ГМ4-1,3/12-250 (природній газ) ущільнювальних кілець: з флубону-15М (міднене карбонізоване волокно, що отримане за ХМА-технологією) під час випробування на IV східці зріс у 2,5 рази порівняно з флубоном-15(20) (неміднене карбонізоване волокно, що отримане за ХМА-технологією); у 9,3 рази, порівняно з Ф4К20; у 76-83 рази порівняно із бронзою та у 167-500 разів порівняно з чавуном, причому ущільнені кільця із флубону-15М та флубону-15 працювали без мащення, а із Ф4К20, бронзи та чавуну – під час повного мащення.

3. Розрахунковий ресурс роботи ущільнювальних кілець компресорів АГНКС, виготовлених з флубону-15, флубону-15(20), флубону-20, флубону-К10УВ10 та флубону-15МВ зростає і становить 10000-25.000 год. під час роботи без мащення, що у 67-125 рази перевищує чавун, у 27-50 рази бронзу і у 3-5,6 рази матеріал Ф4К20 під час повного змащення мінеральними оливами.

4. Виявлений ефект квазібеззносності у матеріалах з високодисперсними мідненими карбонізованими вуглецевими волокнами, отриманими за хемо-механо-активаційною технологією, свідчить про реалізації явища вибіркового переносу міді в динамічному контакті «полімерний композит-метал» у середовищі вологого повітря та природного газу під час промислових випробувань.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що при металізації карбонізованих волокон міддю її вміст у поверхневому шарі в системі $\text{Cu}^0\text{--Cu}_2\text{O}$ можна збільшити за рахунок багат шарового покриття почергово за цинковою [перші шари: (I); (I+II); (I+II+III)] та за модифікованою формальдегідною [(II); (III); (IV) шари відповідно] технологіями.

2. Виявлено, що подальше нанесення багат шарового мідного покриття почергово, за цинковою та модифікованою формальдегідною технологіями, або навпаки, наявність на поверхні карбонізованого волокна, підданого інтенсивній активації, підкладок Ni^0+P , PbS , Pb^0 , Fe^0 , Au^0 , Ag^0 , дозволяє повністю відновити з Cu_2O мідь Cu^0 .

3. При захисній дії PbS (III шар), обидві технології нанесення Cu^0 мають позитивний ефект, але перевагу слід надати технології Cu^0 (за цинковою технологією) (I шар) + Cu^0 (за модифікованою формальдегідною технологією) (II шар) + PbS III шар).

4. У науковий обіг вперше введено означення показників навантажувального і часового ефектів післядії, які дають кількісну оцінку впливу процесів, механізмів тертя та зношування і-етапу на j-етап при певних співвідношеннях питомих інтенсивностей об'ємного зношування, визначених у процесі експерименту для двох нормальних навантажень на зразок під час $N_i=\text{var}$ та (або) для двох шляхів (часу) тертя та зношування під час $N_i=\text{const}$.

5. Показано, що час активації композиції впливає на зношування композиту у більшій мірі за ступінчатим навантаженням, ніж як під час сталого навантаження, при цьому для композиту з мідненим карбонізованим волокном вплив більший, ніж для композиту з вихідним неметалізованим карбонізованим волокном.

6. Встановлено, що під час протизносних випробувань зразків композитів як під час ступінчатого надграничного питомого навантаження $N_i=\text{var}$, так і під час сталого граничного та помірного питомого навантаження ($N_i=\text{const}$) з високою ймовірністю проявляється часовий ефект післядії – вплив процесів зношування і-моменту на j-момент часу, при цьому часовий ефект післядії значно

впливає на зношування зразків композитів під час ступінчатого змінного навантаження, ніж під час сталого навантаження, і тим сильніше, чим більше навантаження; при цьому, композити, що містять міднені карбонізовані волокна, більш чутливі до часового ефекту післядії у режимі ступінчатого навантаження, ніж волокна без покриття при зміні часу активації композиту від 4 до 30 хв., тобто вибірковий механізм переносу міді більше залежить від часового ефекту післядії, ніж механізм переносу ПТФЕ на спряжені поверхні.

7. У граничних умовах сталого навантаження ($N_i=100$ Н=const) ефект від чинника післядії зростає у залежності від вмісту в композиті волокна та ($\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$) - покриття, при цьому максимальний позитивний ефект післядії настає для оптимального вмісту інгредієнтів, що доводить для цих композитів малий вплив і-попередніх процесів та механізмів тертя та зношування на j -наступні на шляху (часу) випробувань.

8. Природа металевих сплавів контртіла без покриття впливає на зносостійкість полімерного композиту таким чином (у ряду зносостійкість зростає зліва направо): $\text{Al} \ll \text{Fe} < \text{Ti} < \text{Ti-Zr} < \text{Cu}$ (у режимі високих навантажень).

9. Хромові, цинкові покриття, оксидація поверхні металічного контртіла може приводити до збільшення або зменшення зносостійкості суміжного полімерного композиційного матеріалу, при цьому режим оксидації поверхні (звичайний або за лазерною технологією) значно впливає на зносостійкість композиту.

ЛІТЕРАТУРНІ ДЖЕРЕЛА ІНФОРМАЦІЇ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Адлер Ю.П. Введение в планирование эксперимента. – М.: Металлургия, 1969.
2. Адлер Ю.П., Грановский Ю.В. Обзор прикладных работ по планированию эксперимента. – М.: Изд-во МГУ, 1967. – 96 с.
3. Адлер Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. – 2-е изд., перераб. и допол. – М.: Наука, 1976. – 280 с.: ил., табл.–Библиогр. в конце гл.
4. Адсорбционные свойства углеродистых волокнистых материалов / А.И. Бабер, Н.В. Ковалева, Г.А. Мишина, Л.П. Семенова // Хим. Волокна. – 1977. - №1. – С. 54.
5. Азарова М.Т.и др. Углеродные волокна и композиционные материалы на их основе / М.Т. Азарова, Т.Н. Козиорова, В.О. Горбачева. – М.: НИИТЭХИМ, 1977. – 37 с.
6. Андреев В.М. Свинец // Краткая химическая энциклопедия. – Москва: Химия. – 1965.
7. Антифрикционный самосмазывающийся материал: А.с. 110292 (СССР), МКИ С08J5/16; С08L27/18 / Г.А.Сиренко. - №2211791. – Заявл. 18.11.76. – Зареестр. в Госреестре изобр. СССР 3.11.77.
8. Антифрикционный материал: А.с. 1635523 (СССР), МКИ С08J5/16; С08L27/18 / Г.А.Сиренко, А.Ф. Будник, Г.М. Сорокин, Л.М. Кириченко, В.И. Ящук. - №4607772. – Заявл. 26.09.88. – Зареестр. в Госреестре изобр. СССР 15.11.90.
9. Антифрикционный самосмазывающаяся композиция «Графелон-4ДПТ»: А.с. 1526252(СССР), МКИ С08L77/00; С08D5/16 / Г.А.Сиренко, И.И. Новиков, В.Д. Герасимов, В.П. Свидерский, Н.Д. Журавлев, Д.С. Фондаминский. - №2106074.- Заявл. 18.02.75. - Зареестр. в Госреестре изобр. СССР 28.04.76.
10. Антифрикционная композиция графелон - 47: А.с. 1322664 (СССР), МКИ С08L77/10/Г.А.Сиренко, Г.М. Сорокин, В.Ф. Вельбой, С.Н. Тараненко, С.С.

- Кононюк. - №3972560. - Заявл. 25.10.85.- Зареестр. в Госреестре изобр. СССР 8.03.87.- Бюл. №25.
11. Антифрикционная композиция: А.с. 1400040(СССР), МКИ C08L77/08; C08J5/16 / Г.А. Сиренко, Г.М. Сорокин, С.Н. Тараненко. - №4050632.- Заявл. 7.04.86. - Зареестр. в Госреестре СССР 1.02.88.- Бюл. №20.
 12. Антропов В.М., Титов А.Н., Красавин Л.С. Аномальное поведение электрических свойств диселенида титана, интеркалированного серебром // Физика твердого тела, 38 (4), с. 1288 – 1291 (1996).
 13. Аргатов И.И., Фалин Ю.А. К математическому моделированию периодического процесса изнашивания при упругом контакте двух тел // Трение и износ. – 2008. – Т. 29, № 2. – С. 111-117.
 14. Ахназарова С.Л. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии / С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. – М.: Высш. шк., 1978. – 320 с.: ил., табл. – Библиогр.: с. 302 – 303 (53 наименов.). – Приложения: с. 304 – 317 (14 табл.).
 15. Бабицкий Ю.М., Гринштейн П.М., Мильвидский М.Г. Взаимодействие атомов кислорода и углерода в кремнии // Изв.АН СССР.Сер. неорганические материалы. – 1985. – Т. 21, № 5. – С. 739-743.
 16. Базюк Л.В., Сіренко Г.О., Шийчук О.В. Вплив параметрів розподілу вуглецевих волокон на фізико-механічні властивості композитного матеріалу на основі політетрафторетилену // Вісник Прикарпат. Нац. ун-ту ім. В.Стефаника. – Серія «Хімія», 2008. – Вип. VI. – С. 36-45.
 17. Багатостадійний процес відновлення міді на поверхні карбонового волокна / Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, В.І. Кириченко, М.Б. Складанюк // Вісник Хмельницького. нац. ун-ту. Серія «Технічні науки». – Хмельницький, 2012. – №3. – С. 258-265.
 18. Бендат Дж., Пирсол А. Измерение и анализ случайных процессов. – Москва: Мир, 1974. – 478 с.
 19. Бермант А.Ф. Краткий курс математического анализа. – Москва: Физматиздат, 1963. – 664 с.

20. Боуден Ф.П., Тейбор Д. Трение и смазка твердых тел / Пер. с англ. Н.М. Михина, А.А. Силина. – Москва: Машиностроение, 1968. – 544 с.
21. Буланов Э.А. Трение качения упругого цилиндра как результат пластических деформаций микровыступов шероховатого слоя // Трение и износ. – 2006. – Т. 27, № 2. – С. 132-135.
22. Брейтуэйт Е.Р. Твердые смазочные материалы и антифрикционные покрытия. Химия, Москва, – 1967. – 320 с.
23. Бродский В.З. Введение в факторное планирование эксперимента. – М.: Наука, 1976. – 225 с.
24. Будницкий Г.А., Перепелкин К.Е. // Химические волокна. – 1990. - №2. – С. 5-13.
25. Бунин К.П., Баранов А.А. Графитизация // БСЭ. – 1972. – № 7. – С. 261.
26. Булгак И.А., Скоропанов А.С.. Интеркалированные графиты // НИИ физхимпроблем Беларус.госуд.ун-та, Инф.л.–Минск. – 1986 – 3 с.
27. Буря А.И., Деркач А.Д., Шемавнев В.И. Разработка математической модели влияния режимов эксплуатации на трение и изнашивание углепластиков на основе полиамида 6 // Трение и износ. – 2006. – Т. 27, № 1. – С. 98-104.
28. Буш А.В., Гибсон Р.Д., Кио Г.П. Шероховатые поверхности с сильной анизотропией // Проблемы трения и смазки. – 1979. – Т. 101. – Сер. F. – №1. – С. 16.
29. Бурга А.И., Дубкова В.А., Кобета А.В. Антифрикционные материалы на основе термопластов, армированных металлоуглеродными волокнами // Материалы Международ. Симпозиума «Трение фрикционных материалов», Т.1. – Ярославль, 1991. – С. 45-49.
30. Вайнштейн В.З., Трояновская Т.И. Сухие смазки и самосмазывающиеся материалы. Машиностроение, Москва, – 1968 – 180 с.
31. Варшавский В.Я. Композиционные материалы на основе углеродных волокон // Химия и технология высокомолекулярных соединений: Итоги науки и техники. – М.: ВИНТИ, 1977. – Т.9. – С.161.

32. Васильев Ю.Н. Природа смазочной способности графита // Трение и износ, 4 (3), с. 483 – 491 (1983).
33. Васильев Ю.Н., Фугель В.А. Влияние адсорбции на характер трения графита // Проблемы трения и изнашивания, (8), с. 122 – 128 (1975).
34. Васильев Ю.Н. Применение межслойных соединений графита в качестве сухой смазки в осушенном азоте // Конструкционные материалы на основе графита. Металлургия, Москва, С. 189 – 190 (1969).
35. Виноградова И.Э. Противоизносные присадки к маслам. Химия, Москва, 272 с. (1972).
36. Виткуп М.Е., Трубенко Д.А. Смазка для контактов электроизмерительных приборов. – В кн.: Избирательный перенос при трении. М., «Наука», 1975, С. 88.
37. Влияние динамических нагрузок на изнашивание полимеров, наполненных дисперсными и волокнистыми материалами / Сиренко Г.А., Свидерский В.П., Новиков И.И., Захаренко В.Л., Ищенко И.И. // Трение и износ. – 1986.- Т. VII, №1 С. 136-147.
38. Влияние бора на формирование структуры высокомодульных углеродных волокон / А.С. Фиалков, В.А. Михайлова, Н.В. Полякова, Е.Д. Гурвич // Механика полимеров. – 1973. - №3. – С. 533.
39. Влияние свойства поверхностей углеродных волокон на физико-механические характеристики карбопластиков / О.А. Новикова, В.П. Сергеева, В.Ф. Литвинов и др. // Пласт. Массы. – 1980. - №11. – С. 37.
40. Влияние температуры термической обработки на структуру и свойства углеродных волокон / Л.П. Кобец, Д.К. Хакимова, Л.А. Голикова, Н.В. Полякова // Механика полимеров. – 1976. - №5. – С. 1036.
41. Влияние интеркаляции 3d-элементами на структуру и физические свойства диселенида титана M_xTiSe_2 (M=Cr, Fe, Co) / Куранов А.В. Плещев, В.Г. , Титов А.Н. , Баранов Н.В. , Красивин Л.С. . // Физика твердого тела, 42 (11), С. 2029 – 2032 (2000).
42. Волокнистые композиционные материалы / Пер. с англ. Г.С. Петелиной, И.Л. Светловой; Под ред. С.З. Бокштейна. – М.: Мир, 1967. – 284 с.

43. Воронков Б.Д., Шадрин В.Г. Применение избирательного переноса в узлах трения химического оборудования. – В кн.: Применение избирательного переноса в узлах трения машин. Изд. ВИСМ Госстандарта СССР, 1976, Т.1, С. 112-115.
44. Вплив орієнтації структурних елементів наповнювачів на триботехнічні властивості полімерних композитів/ Г.О. Сіренко, В.П. Свідерський, Л.Я. Мідак, О.С. Дробот // Проблеми трибології. – 2004. - № 2. – С. 63-72.
45. Галль Н.Р., Рутьков Е.В., Тонтугоде А.Я. Эффективность интеркалирования атомов алюминия под монослойную и субмонослойную двумерную графитовую пленку на металле // Физика и техника полупроводников, 36 (3) (2002).
46. Гаркунов Д.Н. Триботехника. – Москва: Машиностроение, 1985. – 424 с. 7. Водородное изнашивание: с. 121-154. 18. Избирательный перенос при трении: С. 267-319.
47. Гаркунов Д.Н., Крагельский И.В., Поляков А.А. Избирательный перенос у узлах трения. М., «Транспорт», 1969. 104 с.
48. Горский В.Г., Адлер Ю.П. Планирование промышленных экспериментов (модели статики). – М.: Metallurgy, 1974. – 264 с.
49. Горский В.Г., Адлер Ю.П., Талалай А.М. Планирование промышленных экспериментов (модели динамики). – М.: Metallurgy, 1974. – 112 с.
50. Горский В.Г., Бродский В.З. О построении рототабельных планов второго порядка на базе симплексов// Проблемы планирования эксперимента. – М: Наука, 1969. – С. 79-88.
51. Гороховский Г.А. Полимеры в технологии обработки металлов. – Київ: Наукова думка, 1975. – 224 с.
52. Графитированная ткань / В.Г. Морозов, Н.М. Черненко, А.Т. Каверов, Г.А. Сиренко // Применение синтетических материалов. – Кишинев: Картя Молдовеняскэ, 1975. – С. 56.
53. Грибайло А.П., Епифанов А.С. Повышение износостойкости пары винт-гайка металлообрабатывающих станков методом избирательного переноса.

- В кн.: Применение избирательного переноса в узлах трения машин. Изд. ВИСМ Госстандарта СССР, Т.1, 1976, С. 59.
54. Грибайло А.П. Исследование трения и износа в передаче ходовой винт-гайка скольжения в условиях избирательного переноса. Автореф. на соиск. уч. степени канд. техн. наук. Гомельский университет, 1974, С. 22.
55. Гриденко С.С., Филимонов Г.Н., Снитковский М.М. Влияние рабочей среды при фрикционном латунировании на степень повышения сопротивления фреттинг-усталости. Труды конференции «Физико-химическая механика-контактного взаимодействия и фреттинг-коррозия». Киев, КНИГА, 1973, С. 65.
56. Гриневич Р.В., Цасюк В.В., Смирнов А.С. Специализированные машины трения // Применение синтетических материалов.- Кишинев: Картя Молдованяскэ, 1975. – С.33-36.
57. Гурилев В.В., Моисеева О.В., Осаждение сплава Cu-Ni из пирофосфатного электролита с введением дополнительного лиганда, Рук. деп. в ОНИИГЭХим, г. Черкассы, 11.04.86, №471-ХП (Владим. полит. ин-т, 1986).
58. Гусева И.В. и др., II Всесоюзное совещ. по жаростойким покрытиям (Тула, Ленинград, 1985), С. 103.
59. Демкин Н.Б. Контактное шероховатых поверхностей. – Москва: Наука, 1970. – 227 с.
60. Жлуктенко В.І., Наконечний С.І Теорія ймовірностей і математична статистика: навч.-метод. посібник – у 2-х част. – Ч.І. Теорія ймовірностей. – Київ: Київ. нац. економ. ун-т, 2000. – 304 с. – Теор. Запитання до теми; Приклади і задачі до теми: в кінці тем. – Бібліогр.: с. 294 (2 назви).– Додатки: с. 295-298 (3 табл.). ISBN 966–574–265 – 5.
61. Жлуктенко В.І., Наконечний С.І., Савіна С.С. Теорія ймовірностей і математична статистика: навч.-метод. посібник [для студ. економ. вищ. навч. заклад.]: У 2-х ч. – Ч. II.
62. Зажигаев Л.С., Кишьян А.А., Романиков Ю.И. Методы планирования и обработки результатов физического эксперимента. – М.: Атомиздат, 1978. – 232с.: ил., табл. – Приложение: с. 144-229 (16 табл.). – Библиогр.: с. 230-231.

63. Защита от водородного износа в узлах трения / А.А. Поляков, Д.Н. Гаркунов, Ю.С. Симаков и др. / Под ред. А.А. Полякова. – Москва: Машиностроение, 1980. – 135 с.: ил. – Библиогр.: с. 129-134 (123 назв.).
64. Заявка 59-226170 Японии. Хомма Норитоси. Раствор для химического никелирования (1984); Заявка 59-232261 Японии. Стабилизация раствора химического никелирования (1984).
65. Зиатдинов А.М. . Особенности электропроводности в несоизмерной фазе интеркалированного соединения графита $C_{10}HNO_3$ // Физика твердого тела, 42 (7) (2000).
66. Іванюта І.Д., Рибалка В.І., Рудоміно-Дусятська І.А. Елементи теорії ймовірностей та математичної статистики: навч. посібник [для студ. економ. спеціал. вищ. навч. заклад.] / [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 14 / 18.2-271 від 11.02.2003 р.]. – К.: Слово, 2003. – 271 с.: іл., табл. – Завдання до самостійн. роботи: с. 235 – 261 (15 завд.). – Додатки: с. 262 – 267 (6 табл.). – Бібліогр.: с. 268 (6 назв.). – ISBN 966 – 8407 – 01 – 6.
67. Іващук В.В. Вплив технології металізації на параметри омичних контактів до GaAs // Фізика і хімія твердого тіла, 5(2), сс. 382-386 (2004).
68. Ивнов-Омский В.И., Звонарева Т.К., Фролова Г.С. Колебательные моды углерода в гидрогенизированном аморфном углероде, модифицированном медью // Физика и техника полупроводников, 34 (12) (2000).
69. Ивнов-Омский В.И., Сморгонская Э.А. Модифицирование электронного спектра и колебательных свойств аморфного углерода примесью меди // Физика и техника полупроводников, 32 (8) (1998).
70. Ивнов-Омский В.И., Сморгонская Э.А. Смещение заряда при интеркаляции графитоподобных нанокластеров в аморфном углероде медью // Физика твердого тела, 41 (5) (1999).
71. Ивнов-Омский В.И., Фролова Г.С. ИК-спектроскопия интеркалированных медью нанокластеров графита в аморфном углероде // Прикладной журнал технической физики, 26 (14) (2000).
72. Избирательный перенос при трении. Под ред. Д.Н. Гаркунова, Ю.С. Симакова. М., «Наука», 1975, 84 с.

73. Избирательный перенос при трении и его экономическая эффективность. Материалы семинара МДНТП, М., 1972. 252с Исследование адсорбционных свойств углеродных волокон / А.И. Бабер, Л.Л. Дембург, А.В. Киселев и др. // Химия твердого топлива. – 1971. - №2. – С.149.
74. Интеркаляция благородных металлов под монослой графита на поверхности Ni (111) / А.Г. Стародубов, М.А. Медвецкий, А.М. Шикин, Г.В. Прудникова, В.К. Адамчук. // Физика твердого тела, 44 (4) (2002).
75. Интеркалирование атомами и молекулами двумерной графитовой пленки на металлах / Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтугоде, М.М. Усуфов // Журнал технической физики, 69 (9) (1999).
76. Исикава Т. Углеродные волокна // Хемэн. – 1970. – Т.8.-№9. – С.543.
77. Исикава Т. Тэраниси Х. Композиционные материалы, упрочненные углеродными волокнами // Нихон фукуо дзайре гаккайси. – 1976. – Т.2.-№2. – С.65.
78. Исследование физико-механических углеродных волокон при повышенных температурах / Г.Е. Мостовой, н.Н. Дергунов, Ю.Н. Ануфриев // Механика полимеров. – 1977. - №4. – С.626.
79. Исследование фторированных углеродных волокон / Л.П. Кобец, М.А. Чубарова, Д.К. Хакимова и др. // Механика композитных материалов. – 1981. - №1. – С.2.
80. Исследование жидких смазочных материалов с медьсодержащими присадками гретерин / М.Н. Гребенюк, В.Г. Лаптева, В.В. Терегеря, В.Ф. Каплина // Трение и износ. – 1991. – Т. 12, №6. – С. 1065-1070.
81. Европейская конференция по композиционным материалам // Journels curfeennes des composites, Paris, 4-5 mars, 1986. Composites.- 1986.- V.25.- №5.- С. 63-73.
82. Экспериментальное исследование поршневых уплотнений ступеней высокого давления в компрессорах без смазки / И.И.Новиков, В.П.Иванов, А.Д.Архипов, Г.В.Иванова // Сб. « Конструирование, технология и эксплуатация компрессорных машин различного назначения».- Сумы, 1976. – С.10-13.

83. Эрган С., Ментсер М. Реакции углерода с двуокисью углерода и парами воды // Химические и физические свойства углерода / Под ред. Ф. Уокера. – М.: Мир, 1969. – С. 210-265.
84. Каверов А.Т., Морозов В.Г., Паталах И.И. Углеродные волокнистые материалы и углепластики // Конструкционные углеграфитовые материалы в цветной металлургии / Под общ. Ред. В.П. Соведова, Г.А. Соккера. – М.: Цветметинформация, 1970. – С.52.
85. Катц Н.В. Металлизация тканей. – Изд. 2-ге, испр. и доп. – Москва: Легкая индустрия, 1972. – 143 с.: ил.: табл. 35, рис. 54. – Библиогр.: с. 138-141 (108 назв)
86. Карбоцепные синтетические волокна / Под ред. Е.Е. Перепелкина. – М.: Химия, 1973. – 589с.
87. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. – Москва: Химия, 1981. – С. 379-392.
88. Карпинос Д.М., Олейник В.И. Полимеры и композиционные материалы на их основе в технике. – Киев: Наукова думка, 1981. – 180с.
89. Каррол-Порчинский Ц.З. Материалы будущего / Пер. с англ. Под ред Н.В. Михайлова. – М.:Химия, 1966. – 239с.
90. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. – М.: Химия, 1976.
91. Кириченко В.И., Сиренко Г.А., Кириченко Л.М. Получение и работоспособность антифрикционных материалов с медным наполнителем // Вопросы химии и химической технологии. – 1991. – Вып.94. – С.113.
92. Кіндрачук М.В., Лабунець В.Ф., Пашенко П.І., Корбут Є.В. Трибологія: Підручник. – Київ: НАУ-друк, 2009. – 392 с.
93. Кендал Е.Г. Композиционные материалы с металлической матрицей, армированной высокопрочными и высокомодульными углеродными волокнами // Композиционные материалы с металлической матрицей / Под ред. К.Крейдера.-М.:Машиностроение.-1978.-Т.4.-С.338.

94. Квич М.Б.Сіренко, Г.О., Кириченко В.І. Відновлення міді в поверхневих шарах металізованого карбонового волокна // Вісник Прикарпат. ун-ту ім. В.Стефаніка. Серія «Хімія», (V), с.84-91 (2008).
95. Квич М.Б. Антифрикційні властивості карбопластиків з використанням ефекту вибіркового переносу міді // Тези допов. Сьомої всеукраїнської конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». – м. Київ, 18-19 травня 2006 р. – Київ: Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 2006. – С. 25.
96. Квич М.Б., Сіренко Г.О. Відновлення міді в поверхневих шарах металізованого карбонового волокна в присутності PbS // Матеріали XI Міжнародної конференції «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем». – Т.1.-Івано-Франківськ, 7-12 травня 2007 р. – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т, 2007. – С. 136.
97. Кобец Л.П., Гунаев Г.М. Карбоволокниты // Пластики конструкционного назначения / реактопласты // Под ред. Е.Б. Тростянской. – М.: Химия, 1974. – С.204.
98. Кобец Л.П., Гунаев Г.М., Терентьева Л.М. Свойства металлизированных углеродных волокон и армированных ими пластиков // Авиационные материалы. – 1977. - №2. – С.88.
99. Кобец Л.П. Исследование стабильности физико-механических свойств углеродных волокон // Механика полимеров. – 1975. - №3. – С.430.
100. Кобец Л.П. Исследование стабильности физико-механических свойств углеродных волокон // Механика полимеров. – 1975. - №6. – С.1005.
101. Кобец Л.П., Мостовой Г.Е., Тимошина Л.Н. К вопросу о термостабильности и механические свойства углеродных волокон // Механика композитных материалов. – 1982. - №3. – С.547.
102. Козин Л.Ф. Химия и технология благородных металлов – золота и серебра. Проблемы и перспективы. – Т.1. – Київ: НПП «Интерсервис», 2014. – 744с. – Библиогр.: с. 703-740 (858 назв.). – ISBN978-617-696-285-4.
103. Комбалов В.С. О комплексной оценке шероховатости поверхностей в задачах трения и износа и ее связи с величиной Δ^* // Контактное взаимо-

- действие твердых тел и расчет сил трения и износа. – Москва: Наука, 1971. – С. 89.
104. Композиция для получения антифрикционного материала флубон – ДМ: А.с. 181484 (СССР), МКИ F16C33/12 / Г.А. Сиренко (Украина), И.И. Новиков, В.П. Захаренко, В.Г. Морозов, А.К. Пугачев, С.А. Назаров (Россия).-№3014392.- Заявл. 20.03.81.- Оpubл. 2.12.82.
105. Композиционные материалы: В 8т. / Под ред. Л. Браутмана, Р. Крока. – М.: Машиностроение, 1978. – Т.3: Применение композиционных материалов в технике / Под Ред. Б.Б. Нотона; Пер. с англ. Б.Р. Горобец, Т.В. Девятко. – 1978. – 511с.
106. Композиция для антифрикционного материала: П.р. №4539382 выд 26.05.92 / Г.А. Сиренко, А.А. Симонов, А.С. Чиркина, Ю.В. Шкарупа, Я.Ф. Южаков, В.И. Ящук. - №4539382. Заявл. 8.01.90.
107. Конкин А.А. Жаростойкие (углеродные) волокна// Термостойкие и негорючие волокна. – М.: Химия, 1978. – С. 217.
108. Конкин А.А., Коннова Н.Ф. Механические и физико-химические свойства углеродных волокон // Журн. Всесоюз. хим. общества им. Д.И. Менделеева. – 1978. – Т.23. - №3. – С.259.
109. Конкин А.А., Коннова Н.Ф. Углеродные волокна // Журн. Всесоюз. хим. общества им. Д.И. Менделеева. – 1972. – Т.17. - №6. – С.632.
110. Конкин А.А. Свойства и области применения углеродных волокон // Тез. Докл. и Всесоюз. Конф. По композиционным полимерным материалам и их применению в народном хозяйстве, 1-3 окт. 1980г. – Ташкент, 1980. – Т.1. – С.18.
111. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. – М.: Химия, 1974. – 376с.
112. Конструкционные материалы и изделия на основе углерода: Каталог-справочник / Сост.: М.А. Авдеенко и др. – М.: Металлургия, 1970. – 64с.
113. Конструкционные материалы: В 8 т. / Под ред. Л.Браутмана, Р.Крока. – М.: Машиностроение, 1978. – Т.4: Композиционные материалы с металлической

- матрицей / Под ред. К Крейдера; Пер. с англ. Под ред. К.И. Портного. – 1978. – 503с.
114. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров – 4-е изд.; пер. с англ. И.Г. Арамановича, А.М. Березмана, И.А. Вайнштейна и др.; под общ. ред. И.Г. Арамановича. – М.: Наука, 1978. – 832 с.
115. Крагельский И.В. Трение и износ. – Москва: Машиностроение, 1968. – 480 с.
116. Краткий справочник химика. – Москва: Госхимиздат, 1954. – 560 с. – Имен. указ.: с. 548. – Предмет. указ.: С. 549-559.
117. Красавин Л.С., Титов А.Н., Антропов В.М. Влияние интеркаляции серебром на состояние с волной зарядовой плотности в $TiSe_2$ // Физика твердого тела, 40 (12), с. 2165 – 2167 (1998).
118. Красавин Л.С., Спицин М.В., Титов А.Н. Электронные кинетические свойства высокотемпературной фазы интеркалатного соединения Ag_xTiSe_2 // Физика твердого тела, 39 (1), с. 61 – 62 (1997).
119. Криль Я.А., Флюнт О.Р., Криль Г.В. Матеріалознавство: Тлумачний словник. – У 2-х том. / За ред. Я.А. Криля. – Львів: Новий світ-2000, 2011. – Т.1. – 432 с. – ISBN 978-966-418-145-4.
120. К вопросу об изучении процесса превращения углеродистых волокон при высоких температурах / Черненко Н.М., Морозов В.Г., Каверов А.Т., Федосеев С.Д. // Применение синтетических материалов. – 1975. -С.52.
121. К вопросу о зольности углеродных волокон / Черненко Н.М., Морозов В.Г., Каверов А.Т., Федосеев С.Д. // Применение синтетических материалов. – 1975. -С.47.
122. Кудрявцев Г.И., Жмаева И.В. Органические волокна – армирующие материалы // Журн. Всесоюз. хим. общества им. Д.И. Менделеева. – 1978. – Т.23. - №3. – С.253.
123. Кузнецова Е.В., Садаков Г.А. Электроосаждение сплавов Ni-Si, Co-Si, Cu-Si. Гальванопластика в промышленности (Москва, 1985).

124. Купятис Г.-К. Органические соединения в электролитах никелирования, Рук. деп. в Лит. НИИНТИ 16.09.1985 (Ин-т химии и хим. техн. АН Лит. ССР, Вильнюс, 1985).
125. Линник Ю.В. Метод наименьших квадратов и основы теории обработки наблюдений. – М.: Физматгиз, 1962. – 352с.
126. Левит Р.М. Электропроводящие химические волокна. М.: Химия.- 1986.Маркова Е.В. Латинские квадраты в планировании эксперимента // Заводская лаборатория. – 1968, №1.
127. Луняцкас А.М. и др., Иссл. в области осаждения металлов, 140 (1985).
128. Маркова Е.В. О применении комбинаторного анализа в планировании эксперимента // Проблемы планирования эксперимента. – М.: Наука, 1969. – С.125-133.
129. Маркова Е.В. Руководство по применению латинских планов при планировании эксперимента с качественными факторами. – Челябинск: УралНИИстройпроект, 1971. – 156с.
130. Маркова Е.В., Лисенков А.Н. Планирование эксперимента в условиях неоднородностей. – М.: Наука, 1973. - 220с.
131. Маркова Е.В., Рохваргер А.Е. Математическое планирование химического эксперимента. – М.: Знание, 1971. – 32с.
132. Мас-спектральний аналіз газовиділення з вуглецевих волокон, покритих тонкими шарами міді / І.В. Кравець, Г.О. Сіренко, М.Б. Складанюк, Л.Я. Мідак // Матеріали V Міжнародної конференції «Сучасні проблеми фізичної хімії». – Донецьк, 5-8 вересня 2011 р. – Донецьк: Дон. нац. ун-т, 2011. – С. 199-200.
133. Мاستильна паста. Пат. 17916 (Україна), МКИ С10М 5/07. Л.М. Кириченко, Г.О. Сіренко, В.П. Свідерський, В.І. Кириченко. – №95020851. – Заявл. 23.02.95. – Опубл. 3.06.97. – Оф. бюл. “Промислова власність” №5 за 1997р.
134. Математичні методи в хімії і хімічній технології / Ю.К. Руданський, Є.М. Мокрий, З.Г. Піх та ін. – Львів: Світ, 1993. – 208с.
135. Медведев Ю.Н. // Неорганические материалы. – 1974. – Т. 10, № 2. – С. 2240-2241.

136. Мельниченко И.М., Шпеньков Г.П. О роли ЭДС в условиях избирательного переноса при малых скоростях скольжения. – В кн.: Избирательный перенос при трении и его экономическая эффективность. Материалы семинара МДНТП, М., 1972, 225 с.
137. Молчанов Б.И. и др. Композиционные материалы на основе углеродных волокон и полимерной матрицы / Б.И. Молчанов, А.В. Захаров, С.В. Котомкин, - М.: НИИТЭХИМ, 1979. – 55с.
138. Мустафаева С.Н., Керимова Э.М., Гасанов Н.З. . Экситонные характеристики интеркалированного монокристалла $TiGaSe_2$ // Физика и техника полупроводников, 32 (2), с. 145 – 147 (1998).
139. Мюллер П., Нойман П., Шторм Р. Таблицы по математической статистике / Пер. с нем. и предисловие В.М. Ивановой. – М.: Финансы и статистика, 1982. – 272 с.: ил.
140. Мюке В. Избирательный перенос рабочего материала в подшипниках скольжения. – В кн.: Исследования по триботехнике. М., изд. НИИ информации по машиностроению, 1975, С. 225.
141. Налимов В.В. Применение математической статистики при анализе вещества. – М.: Физматгиз, 1960. – 430с.
142. Налимов В.В. Статистические методы описания химических и металлургических процессов. – М: Металлургиздат, 1963. – 59с.
143. Налимов В.В., Чернова Н.А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. – М.: Наука, 1965. – 340 с.: ил., табл. – Библиогр.: с. 328 – 338 (204 наим.). – Предмет. указ.: с. 339 – 340. – Приложения: с. 309 – 327 (I. Элементы матричной алгебры. Симплексы. II. Планы дробных реплик).
144. Наполнители для полимерных композиционных материалов: Справочник пособие / Под ред Г.с. Каца, Д.В. Милевски; Пер с англ. С.В. Бухарова, С.Г. Кулик и др.; Под ред П.Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1981. – 736с.
145. Нисимура А., Сибата Н. Ткани из углеродного волокна и характерные свойства пластиков, армированных тканями // Кеке пурасутиккусу. – 1973. – Т.19.- №12. – С.529.

146. Невейкин В.Ф., Сапольков Ю.И. Эксплуатация и ремонт компрессоров, работающих без смазки.- М.: Химия, 1980. –144с.
147. Неділько С.А. Математичні методи в хімії: підручник [для студ. хім. спеціал. вищ. навч. закладів] / Сергій Неділько; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 1 / 11-1536 від 13.04.2004 р.]. – К.: Либідь, 2005. – 256 с.: іл. – Завдання для самостійн. роботи та бібліогр. в кінці розд. – ISBN 966 – 06 – 03843.
148. Новиков И.И., Захаренко В.П., Ландо Б.С. Бессмазочные поршневые уплотнения в компрессорах.- Л.: Машиностроение, Ленингр. отделение, 1981. –238 с.
149. Новиков И.И., Ландо Б.С. Расчет параметров газа в бессмазочном уплотнении поршня // Химическое и нефтяное машиностроение.-1977. – С. 10-12.
150. Определение величины полярного сдвига интеркалатных соединений на основе диселенида титана / Титов А.Н., Долгошеин А.В., Бдикин И.К., Титова С.Г. // Физика твердого тела, 42 (9), сс. 1567 – 1569 (2000).
151. Основи сучасної української хімічної термінології та номенклатури: Довідник / Б.М. Гуцуляк, Т.Р. Татарчук, Г.О. Сіренко та ін. – Івано-Франківськ: Видавець Третяк І.Я., 2009. – 206 с.
152. Пичугин В.Ф. Влияние природы металла в смазочном материале на самоорганизующиеся процессы при трении / В.Ф. Пичугин, И.М. Колесников // Трение и износ. – 1987. – Т. 8, №4. – С. 755-758.
153. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. – Москва: Мир, АСТ. – 2003. – 683 с. – Библиогр.: с. 658-661 (67 назв.). – (Методы в химии). – ISBN 5-03-003470-6 («Мир»). – ISBN 5-17-018760-2 («АСТ»).
154. Перепелкин К.Е., Геллер А.Б., Варшавский В.Я. Исследования термического расширения модифицированных углеродных волокон // Механика композитных материалов. -1981. - №1. С.134.

155. Перепелкин К.Е. Сравнительная оценка теоретической, предельно достижимой прочности и жесткости ориентированных слоистых структур // Физико-Хим. Механика материалов. – 1972. - №2. – С.73.
156. Перепелкин К.Е. Структура и свойства волокон. – М.: Химия, 1985. – 208с.
157. Перепелкин К.Е., Геллер А.Б. Температурные деформации углеродных волокон // Механика композитных материалов. – 1980. - №2. – С.350.
158. Перов Б.В. Термопласты, наполненные волокнами // Термопласты конструкторного назначения / Под ред. Е.Б.Тростянской. – М.: Химия, 1975. – С.187.
159. Планирование эксперимента в исследовании технологических процессов / К. Хартман, Э. Лецкий, В. Шефер и др. / пер. с нем. Г.А. Фоминой, Н.С. Лецкого; под ред. Э.К. Лецкого. – М.: Мир, 1977. – 552 с.
160. Плещев В.Г., Титов А.Н., Куранов А.В. Электрические и магнитные свойства диселенида титана, интеркалированного кобальтом // Физика твердого тела, 39 (9) (1997).
161. Плещев В.Г., Титов А.Н., Баранов Н.В. Структурные характеристики и физические свойства диселенида титана, интеркалированного марганцем // Физика твердого тела, 44 (1) (2002).
162. Повышение износостойкости на основе избирательного переноса / Под ред. Д.Н. Гаркунова. – Москва: Машиностроение, 1977. – 215 с.: ил. – Гл. I. Механизм избирательного переноса: с. 5-58. – Гл. II. Смазки, обеспечивающие режим избирательного переноса: с. 59-98. – Гл. III. Материалы, работающие в режиме избирательного переноса: с. 99-142. – Гл. IV. Антифрикционные покрытия: с. 143-169. – Библиогр.: с. 209-212 (67 назв.).
163. Полимерная композиция: А.С. 558518 (СССР), МКИ СО8L77/06/ Г.А. Сиренко, В.Д. Герасимов, И.И. Новиков, В.П. Свидерский, Н.Д. Журавлев, Л.Б. Соколов, В.Г. Морозов, Н.М. Черненко, В.П. Захъяренко, А.Т. Каверов, Г.Н. Багров. - №2037112. – Заявл. 17.06.74. - Зареестр. в Госреестре изобр. СССР 21.01.77.
164. Поляков А.А. О механизме саморегулирования при избирательном переносе / А.А. Поляков // Трение и износ. – 1981. – Т. II, №3. – С. 467-478.

165. Поляков С.А. Обоснование метода подбора сочетаний триботехнических материалов при использовании избирательного переноса / С.А. Поляков, А.А. Поляков // Трение и износ. – 1983. – Т. IV, №1. – С. 121-131.
166. Поляков А.А. Природа и границы применения избирательного переноса / А.А. Поляков // Трение и износ. – 1988. – Т. 9, №3. – С. 473-480.
167. Поляков А.А. Роль серфинг-пленки в избирательном переносе / А.А. Поляков // Трение и износ. – 1991. – Т. 12, №1. – С. 108-117.
168. Портной К.И. и др. Структура и свойства композиционных материалов / К.И. Портной, С.Е. Салибеков, В.М. Чубаров. – М.: Машиностроение, 1979. – 255с.
169. Поршневые компрессоры: Учеб. Пособие для студентов вузов, обучающихся по специальности “Холодильные и компрессорные машины и установки”/ Б.С. Фотин, И.Б. Пирумов, И.К. Прилуцкий, П.И. Пластинин; Под общ. Б.С. Фотина.-Л.:Машиностроение, 1987.– 372с.
170. Разрушение однонаправленных углепластиков и реализация в них прочностных свойств волокон / В.П. Тамуж, М.Т. Азарова, В.И. Бондаренко и др. // Механика композитных материалов. – 1982. - №1. С. 34.
171. Раецкая Ю.И. Свинец // БСЭ. – Т. 23. – 1976. – С. 77-78.
172. Реализация свойства углеродоволокнистых наполнителей в композите / Ю.Г. Корабельников, В.М. Бондаренко, А.Н. Ширяев и др. // Механика композиционных материалов. – 1980. - №6. – С.963.
173. Реми Г. Курс неорганической химии. – Москва: Химия, 1963. – С. 250-254.
174. Рыбакова Л.М., Куксенова Л.И. Об изменении периода кристаллической решетки в приповерхностных слоях меди и латуни при трении. – «Физика металлов и металловедение», 1975, Т. 39, вып. 2, С. 362.
175. Свердан П.Л. Вища математика. Математичний аналіз і теорій ймовірностей: Підручник. – Київ: Знання, 2008. – 451 с. – Вправи: після розд. – Бібліогр.: с. 434-436 (47 назв). – Додаток: с. 437-450. - ISBN 978-966-346-411-4.
176. Сигорский В.П. Математический аппарат инженера. – Киев: Техніка, 1977. – 768 с.

177. Симаков Ю.С., Михин Н.М. О механизме избирательного переноса. – В кн.: Избирательной перенос при трении. М., «Наука», 1975, С. 6.
178. Сиренко Г.А. Антифрикционные карбопластики.-К.:Техніка, 1985. – 195с.
179. Сиренко Г.А., Свидерский В.П., Герасимов В.Д., Никонов В.З. Антифрикционные термостойкие полимеры.-К.: Техніка, 1978. – 240с.
180. Сиренко Г.А., Свидерский В.П., Новиков И.И., Захаренко В.Л., Ищенко И.И. Влияние динамических нагрузок на изнашивание полимеров, наполненных дисперсными и волокнистыми материалами // Трение и износ. – 1986.- Т. VII, №1 С.136-147.
181. Сиренко Г.А. Трение и износ углеродных волокон и углепластиков // Тез. Докл. Всесоюзн. Научн.-техн. конф. «Триботехника и антифрикционные материаловедение» Новочеркасск: РИО Новочерк. Политех. Ин-та, 1980. – С.176.
182. Сиренко Г.А. Антифрикционные карбопластики. – К.: Техника, 1985. – 195с.
183. Сиренко Г.А. Антифрикционные термостойкие полимеры / Г.А. Сиренко, В.П. Свидерский, В.Д. Герасимов, В.З. Никонов. – К.: Техника, 1978. – 246с.
184. Сиренко Г.О. Створення антифрикційних композиційних матеріалів на основі порошків термотривких полімерів та вуглецевих волокон: Дис. ...доктора техн. наук. – Київ: Ін-т матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ, 1997. – 431с.
185. Сиренко Г.О. Дослідження топографії спряжених поверхонь ХМА – карбопластик–сталь // Наук. зб: «Всеукр.наук. та проф. тов-ва ім. М.Міхновського». – Київ, 1998. – №10. – С. 34 – 45.
186. Сиренко Г.О., Шийчук О.В. Математичний опис процесу дроблення вуглецевих волокон для наповнення полімерів // Композиційні полімерні матеріали. – 2003. – XXV. – № 1. – С. 49-53.
187. Сиренко Г.О., Базюк Л.В., Шийчук О.В. залежність показників фізико-механічних властивостей композитного матеріалу на основі політетрафторетилену від параметрів розподілу вуглецевих волокон // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т.8, – № 3. – С. 601-609.

188. Сіренко Г.О., Федоришин О.І. Вплив інтенсивної хемо-механічної обробки на поверхневі властивості карбонових волокон і графітів // Вопросы химии и химической технологии. – 2004. – №1. – С. 134-140.
189. Сіренко Г.О., Федоришин О.І. Вплив операції видалення поверхневих проміжних сполук та термомеханічної дії на активність поверхні частково-карбонізованих карбонових волокон, отриманих із гідратцелюлозних тканин // Полімерний журнал. – 2004. – Т.26. – №2. – С. 93-101.
190. Сіренко Г.О., Федоришин О.І. Газовиділення із карбонових волокон повстей на основі поліакрилонітрила // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. – №1. – С. 130-136.
191. Сіренко Г.О., Федоришин О.І. Газовиділення з карбонових наповнювачів у глибокому вакуумі // Фізика і хімія твердого тіла. – 2005. – Т.6. – №4. – С. 632-639.
192. Сіренко Г.О., Федоришин О.І. Газовиділення з графітованих волокон, покритих піровуглецем // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т.8, №2. – С.374-379.
193. Сіренко Г.О., Федоришин О.І., Мідак Л.Я. Вплив температури термообробки на газовиділення з карбонових волокон у високому вакуумі // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т.7. – №2. – С. 274-288.
194. Сіренко Г.О., Федоришин О.І., Мідак Л.Я. Вплив температури термообробки на газовиділення з карбонових волокон у високому вакуумі // Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Сер. Хімія. – Вип.V. – Івано-Франківськ: Гостинець, 2008. – С. 31-46.
195. Сіренко Г.О., Федоришин О.І. Вплив температури кінцевої термообробки карбонових волокон на стадії карбонізації при 1473-1623 К на газовиділення у високому вакуумі // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т. 8, №1. – С. 140-146.
196. Сіренко Г.О., Мідак Л.Я., Федоришин О.І. Фізико-хімія поверхні карбонових волокон, підданих термічній і механічній діям // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т.9, №3. – С. 621-631.

197. Сіренко Г.О., Солтис Л.М., Складанюк М.Б. Фізико-хімічні процеси міднення карбонізованих волокон на основі гідратцелюлози та вплив їх на зміну мікрошорсткості спряжених поверхонь полімерний композит – метал під час тертя та зношування // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13, № 2. – С. 500-508.
198. Сіренко Г.О., Мідак Л.Я., Квич М.Б. Пошук оптимального вмісту вуглецевого волокна в полімерній матриці антифрикційного композиту // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т. 7, №1. – С. 172-176.
199. Сіренко Г.О., Квич М.Б., Кириченко В.І. Відновлення міді в поверхневих шарах металізованого карбонового волокна // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006.–Т. 7, №3. – С. 544-550.
200. Сіренко Г.О., Квич М.Б., Мідак Л.Я. Структура та фазовий склад поверхневих плівок карбонового волокна, омідненого в присутності PbS// Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т. 9, №1. – С. 153-161.
201. Сіренко Г.О., Квич М.Б., Мідак Л.Я. Структура та фазовий склад поверхневих плівок карбонового волокна, омідненого в присутності PbS // Фізика і хімія твердого тіла, 9(1), с. 153-161 (2008).
202. Сіренко Г.О., Кириченко В.І. Розробка технології металізації вуглецевих волокон // Бюл. Всеукр. наук. та профес. тов-ва ім. М.Міхновського, (6), с.29-38 (1998).
- 203.** Сіренко Г.О., Квич М.Б. Відновлення тонких плівок міді на активованих вуглецевих волокнах // Матеріали X Міжнародної конференції “Фізика і технологія тонких плівок”. – 16-21 травня 2005 р., м. Івано-Франківськ – Івано-Франківськ: Гостинець, 2005. –Т. I – С. 145.
204. Сіренко Г.О., Мідак Л.Я., Складанюк М.Б. Мас-спектральний аналіз газовиділення з карбонових волокон, покритих тонкими шарами міді // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т.10, №1. – С. 215-228.
205. Сіренко Г.О., Солтис Л.М. Фізико-хімія явища вибіркового перенесення міді в динамічному контакті твердих тіл (огляд) // Фізика і хімія твердого тіла, 2013. – Т.14, №4. – С.805-809.

206. Сіренко Г.О., Солтис Л.М., Складанюк М.Б. Хімія та технологія неорганічних волокон 7. Фізико-хімія поверхонь вуглецевих волокон, одержаних з гідратцелюлозних матеріалів під час термообробки в присутності сполук фосфору та бору // Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія Хімія. – 2013. – Вип. XVII. – С. 152-159.
207. Сеньо П.С. Теорія ймовірностей та математична статистика: Підручник. – 2-ге вид., перероб. і доп. – Київ: Знання, 2007. – 556с. - ISBN 966 – 346-284-.
208. Скоропанов А.С., Курневич Г.И. . Полифторуглерод // НИИ физхимпроблем Беларус.госуд.ун-та, Инф.л.–Минск. 3 с. (1987).
209. Скоропанов А.С., Булгак И.А., Курневич Г.И. Термически расщепленный графит / Тез. докладов Белорусского республ. научно-технич. совещ. «Применение термического анализа для интенсификации технологических процессов и создания прогрессивных материалов». Минск, С. 48 (1988).
210. Скоропанов А.С., Альфер С.А. Термозащитное покрытие из термически расщепленного графита // НИИ физхимпроблем Беларус.госуд.ун-та, Инф.л.–Минск. 3 с. (1984).
211. Скоропанов А.С. Пенообразный графит // НИИ физхимпроблем Беларус.госуд.ун-та, Инф.л.–Минск. 3 с. (1987).
212. Смирнов Н.В., Дунин-Барковский И.В. Курс теории вероятностей и математической статистики для технических приложений. – М.: Наука, 1969. – Табл. II.
213. Современные композиционные материалы / Под ред. Л. Браутмана, Р. Крока; Пер. с англ. Г.С. Петелиной, В.Н. Грибкова и др.; Под ред. И.Л. Светлова. – М.: Мир, 1970. – 672с.
214. Соколов Л.Б. и др. Термостойкие ароматические полиамиды / Л.Б. Соколов, В.Д. Герасимов, В.М. Савинов, Б.К. Беляков. – М.: Химия, 1975. – 256с.
215. Солтис Л.М., Складанюк М.Б. Вплив металізації вуглецевих волокон на параметри шорсткості поверхні полімерного композиту та спряженого металу // Тези доп. X Всеукр. конф. студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». – Київ, 19-22 травня 2009 р. – Київ. – С. 207.

216. Сопротивление сдвига композитов на основе вискеризованных волокон / Г.М. Гунаев, И.Г. Жигун, Т.Г. Сорина, В.А. Якушин // Механика полимеров. – 1973. - №3. – С.492.
217. Способ получения антифрикционной композиции «флубон»: А.с. №1736171 (Украина) / Г.А. Сиренко, А.Ф. Будник. Заяв. №4741996 від 3.10.89. Оpub. 22.01.92.
218. Способ «бусико» изготовления антифрикционного материала: А. с. 1723084 (СССР), МКИ СО8J5/16; СО8L27/18 / А.Ф. Будник, Г.А. Сиренко, С.И. Колесников. - № 4779289. - Заявл. 9.01.90. - Оpubл. 30.03.92. – Бюл. №12. – С.123.
219. Способ получения антифрикционной композиции « флубон»: А. с. 1736171 (СССР), МКИ СО8J5/16; СО8L27/18 / Г.А. Сиренко, А.Ф. Будник (Украина).- № 4741996; Заявл. 3.10.89; Оpubл. 22.01.92.
220. Способ химического меднения углеродных материалов: А.с.1604862 (СССР), МКИ С23С18/38; С23С18/54 / В.И. Кириченко, Г.А. Сиренко, Л.М. Кириченко.-№4465219. – Заявл.16.05.88.- Оpubл. 7.11.90.
221. Способы получения и свойства углеродных волокон / В.Е. Котина, А.А. Конкин, В.О. Горбачева, Н.Ф. Ерофеева // Хим. Волокна. – 1969. - №6. – С.65.
222. Степнов М.Н. Статистическая обработка результатов механических испытаний / Михаил Никитович Степнов. – Москва: Машиностроение, 1972. – 232 с.
223. Степнов М.Н. Статистическая методы обработки результатов механических испытаний: Справочник. – Москва: Машиностроение, 1985. – 232 с.
224. Тарнопольский Ю.М. Современные тенденции развития волокнистых композитов // Механика полимеров. – 1972. - №3. – С.541.
225. Тверская Л.С., Кореньков Г.Л. Углеродные волокна // Хим. Промышленность за рубежом: Обзорная информация. – М.: НИИТЭХИМ, 1972. – Вып.1. – С.3.
226. Термостойкие волокна арамид ПМ // Хим. волокна. – 1969. - №5. – С.66.
227. Термостойкие волокна фенилон // Хим. волокна. – 1968. - №6. – С.72.

228. Термостойкое полиамидное волокно сульфон-Т // Хим. волокна. – 1969. - №4. – С.78.
229. Термостойкое полиамидное волокно терлон // Хим. волокна. – 1972. - №6. – С.20.
230. Термостойкое полиоксадиазольное волокно оксалон // Хим. волокна. – 1971. - №2. – С.64.
231. Технологія та антифрикційні властивості карбонізованих вуглецевих волокон, покритих тонкими шарами міді / М.Б. Складанюк, Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, Л.Я. Мідак, Л.М. Кириченко // Матеріали XII Міжнародної конференції «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем». – 18-23 травня 2009 року, м. Івано-Франківськ, Україна – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2009. –Т. II – С. 268 – 271.
232. Тиканиси Кунио. Волокнистые материалы для армирования плавстмасс. Углеродное волокно // Коге дзайре. – 1981. – Т.29, №5ю – С.29.
233. Титов А.Н. , Долгошеин А.В. . Особенности термодинамики электронной подсистемы интеркалированных диалкогенидов титана // Физика твердого тела, 40 (7), с. 1187 – 1189 (1998).
234. Титов А.Н. Переход металл – полупроводник в дителлуриде титана, интеркалированном серебром // Физика твердого тела, 38 (10), с. 3126 – 3128 (1996).
235. Титов А.Н., Биккин Х.М. Электронные свойства и параметры спектра носителей заряда дисульфида титана, интеркалированного серебром // Физика твердого тела, 34 (11), с. 3593 – 3595 (1992).
236. Титов А.Н., Титова С.Г. Упорядочение интеркалированной примеси вблизи температуры коллапса поляронной зоны в Ag_xTiTe_2 // Физика твердого тела, 43 (4), с. 605 – 610 (2001).
237. Тихомиров В.Б. Планирование и анализ эксперимента / Владислав Борисович Тихомиров. – М.: Легкая индустрия, 1974. – 264 с.: ил., табл. – Приложение: с. 255-257 (4 табл.). – Библиогр.: с. 258-261 (99 наименов.).
238. Толстогузов В.Б. Неорганические полимеры. – М.: Наука, 1967. – 192 с.

239. Трение, изнашивание и смазки: Справочник в 2-х кн. / Под ред. И.В. Крагельского, В.В. Алисина. – Москва: Машиностроение. – Кн. 1. – 1978. – 400 с. – Кн. 2. – 1979. – 358 с.
240. Трение, изнашивание и смазка. Справочник, Кн.2 / В.В. Алисин, В.М. Асташкевич, Э.Д. Браун и др. / Под ред. И.В. Крагельского, В.В. Алисина. – Москва: Машиностроение, 1979. – 360 с. 17. Избирательный перенос: С. 23-48.
241. Тум Г. Надежность и износ на примере избирательного переноса. - В кн.: Избирательная по триботехнике. М., изд. НИИ информации по машиностроению, 1975, С. 265-272.
242. Уайлд Д. Дж. Методы поиска экстремума. Серия: Теоретические основы технической кибернетики / Дуглас Дж. Уайлд; пер. с англ. А.Н. Кабалевского, Е.П. Маслова, В.Д. Спиридонова; под ред. А.А. Фельдбаума. – М.: Наука, 1967. – 268 с.
243. Убеллоде А.Р., Льюис Ф.А. . Графит и его кристаллические соединения. Мир, Москва, 256 с. (1965).
244. Углеродные волокна и их применение / К. Фудзимура, М. Хаяси, М. Хино и др. // Сумитомо кагаку. – 1981. - №2. – С.3.
245. Углеродные волокна / С.Симимура, А. Синдо, К. Коцука и др.; Под ред. С.Симамуры; Пер. с япон. Ю.М. Товмасына. – М.: Мир, 1987. – 304с.
246. Углеродные волокнистые материалы / А.А. Конкин, М.Т. Азарова, Н.С. Волкова и др. // Хим. волокна. – 1977. - №3. – С.65.
247. Фізико-хемічні основи металізації вуглецевих волокон та явище вибіркового переносу міді в трибоконтакті полімерний композит – метал / Г.О Сіренко, Л.М Солтис, В.І Кириченко, В.П Свідерський, М.Б. Складанюк // Вісник Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія Хімія. – 2012. – Вип. XIV. – С. 50-76.
248. Флом Д.Г., Халтнер А.Д., Гаулин К.А. Трение и раскалывание ламеллярных тел в глубоком вакууме // Новое о смазочных материалах. – Москва: Химия, 1967. – С. 201-222.

249. Фридман Л.И., Морозова А.А., Перлин В.А. Получение, свойства и применение углеродных волокнистых адсорбентов // Хим. волокна. – 1977. - №1. – С.11.
250. Фукс И.Г. Добавки к пластическим смазкам. Химия, Москва, 248 с. (1982).
251. Хикс Ч. Основные принципы планирования эксперимента / Пер. с англ. – М.: Мир, 1967. – 406 с.
252. Химмельблау Д. Анализ процессов статистическими методами. – Москва: Мир, 1973. – 412 с.
253. Химические и физические свойства углерода / Пер. с англ. Г.Б. Демидовича, Ю.А. Зарифьянца, О.В. Никитиной, Р.В. Прудникова. Под ред. Л. Филипа и Ф. Уокера. Мир, Москва, 367 с. (1969).
254. Хоперия Т.Н. Химическое никелирование неметаллических материалов (Металлургия, Москва, 1982).
255. Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация пластмас. Л.: Химия.- 1985.- С.5.
256. Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация пластмас. – Ленинград: Химия, 1972. – 168 с.
257. Шулепов С.В. Физика углеграфитовых материалов. Metallurgy, Москва, 254 с. (1972).
258. Ягубец А.Н. и др., Электронная обработка материалов, 6, 60 (1973).
259. Ягубец А.Н., Бабанова Ж.И. Совещ. «Новая технология гальванических покрытий» (Киров, 1974), с. 25.
260. Anke W., Klein H. Metalloberflache, 40 (1), 21 (1986).
261. Betts Scott, Dackow John, Murray Frank, ASLE Proc. 2nd Int. Conf. Solid. Lubr. (Denver Colo, Park Ridge, 111, 1978), P. 195.
262. Bielinaki I., Pwarsz Pr. Chem., 34, 9 (1985).
263. Chowdury Ia. Рост производства композиционных материалов с новыми видами волокон. // Chem. Eng. USA.- 1984.- С.91.
264. Chou T.W., Kelly A., Okuea A. Армированные волокнами композиты с металлической матрицей. Composites,- 1985.- №3.- С. 187-206.
265. Cyrus Z., Novotuy M. Karossa ochr. mater, 28 (5), 95 (1984).

266. Di-Bari G.A., *Metal Finish* (Часть I), 84 (7), 23 (1986); *Metal Finish* (Часть II), 84 (8), 23 (1986).
267. Eliezer Z., Kxanna V.D., Amateau M.F., *Wear*, 51 (3), 169 (1978).
268. Eliezer L., Romage C.H., Rylander H.G., Flowers R.H., Amateau M.F., *Wear*, 49 (1), 119 (1978).
269. Giltrow J.P., Lancaster J.D., *Nature*, 214 (5093), 1106 (1967).
270. Giltrow J.P., Lancaster J.D., *Wear*, 16 (5), 359 (1970).
271. Heury J., *Metal Finish*, 82 (9), 93 (1984).
272. Hadjey I.S., 7 *Galvanotechn. Symp.* (Budapest, 1985), p. 338.
273. Kashyap R. и др., *J. Appl. Electrochem.*, 15 (1), 23 (1985).
274. Keiichi Kanehori, Fumiyoshi Kirino, Tetsuichi Kudo, Katsuki Miyauchi. Chemical diffusion coefficient of Lithium in Titanium disulfide single crystals // *J. Electrochem. Soc.*, 138 (8), pp. 2216 – 2219 (1991).
275. Keiichi Kanehori, Fumiyoshi Kirino, Tetsuichi Kudo, Katsuki Miyauchi. Chemical diffusion coefficient of Lithium in Titanium disulfide single crystals // *J. Electrochem. Soc.*, 138 (8), pp. 2216 – 2219 (1991).
276. Knodler A. и др., *Metalober-flache*, 38 (11), 495 (1984).
277. Lancaster J.D., *Tribology International*, 12, 65(1979).
278. Lashonere D.C., 70th AES Annu. Techn. Conf. Proc. (Winter Bolk. Fla, 1983), A 2/I-A 2/30.
279. Lerouelle O. Influence of carbon and oxygen behaviour in silicon // *Phys. status Solid (a)*. – 1981. – Vol. 67, N 1. – P. 177-180.
280. Masui K. и др., Киндзоку хёмэн гидзюку. *Metal Finish. Soc. Jap.*, 36 (2), 50 (1985).
281. Matsuoko M. , Hayashi T. , Киндзоку хёмэн гидзюку. *Metal Finish. Soc. Jap.*, 36 (2), 70 (1985).
282. Mallory G, *Plat. and Surface Finish*, 72 (11), 64 (1985).
283. Morse В.К. (1966). Упрочненная металлическая матрица на основе графитовых волокон (Постановка и обсуждение проблемы). AFML-TR-66-347.- Air Force Mater. Lab. Wrigld-Patterson AFB,- Ogio.
284. *Metals and Mater*, 2 (5), 285 (1968).

285. Narayan R., Mungde M.N., Surface Technol, 24 (3), 233 (1985).
286. Nakamichi Ichiro и др., Jap. J. Appl. Phys., 2 (9), 679 (1985).
287. Oufady M., Clussaing E., Quang K. Vu, 7 Galvanotech. Symp. (Budapest, 1985), p. 214.
288. Play D., Godet M., Colleges Internationaux du C. N. R. S., 233 – Polimeres et Lubrification, (233), 413 (1975).
289. Rosehnan I.C., Tabor D., Phys J. D. Appl. Phys., 9 (17), 2517 (1976).
290. Rabinowicz E. Friction and wear of materials (Willey, New-York, 1965).
291. Ratnakumar B.V., Nagasubramanian G., Stefano S.Di, Bankston C.P. Kinetics of intercalation of Lithium into NbSe₃ and TiS₂ cathodes // J. Electrochem. Soc., 139 (6), pp. 1513 – 1521 (1992).
292. Rod S., Millan M., Juzkow M.W. In situ measurements of gas evolution in secondary Lithium cells // National Research Council Canada, pp. 149 – 162.
293. Roselman I.C., Tabor D. The friction of carbon fibers // J. Phys. D. Appl. Phys. – 1976. – Vol.9, N17.- P.2517.
294. Sung Nak-Ho, Suh Nam P., Wear, 53 (1), 129 (1979).
295. Suh N.P., Wear, 5A, 5 (1974).
296. Shiota Ichiro, Vatanebe Ocenm, Traus Net Rec. Inst., 18 (1), 1 (1976).
297. Shinichiro Yamaguchi, Takashi Uchida, Masataka Wakihara. A rechargeable Lithium battery employing Cobalt chevrelphase compound as the cathode // J. Electrochem. Soc., 138 (3), pp. 687 – 689 (1991).
298. Sirenko H.A., Midak L.Ya., Skladanyuk M.B., Soltys L.M. The Structure of superficial tapes of carbon fiber, copper-plated using PbS // Materials of XIII International Conference “Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems”. – Ivano-Frankivsk, 16-21, May 2011 year. – Ivano-Frankivsk: A publish-designing department of ‘Vasyl Stefanyk’ Precarpathian National University, 2011. – V. 2. – P. 201.
299. Srivastava H.K. , Tisioo P.K. , Bull Electrochem., 2 (3), 227 (1986).
300. Shawnan G. , Stapleton P. , Galvanotechnik, 77 (3), 550 (1986).
301. Savage R.H. Graphite Lubrication // J. Appl.Phys. – 1948. – Vol. 19, N 1.

302. Shapiro J. Oxidative characteristics of carbon fibers and graphites // 10-th Biennial Conf. Carbon Amer. Carbon Comm. and Lehigh Univ. – Bechlenem, 1971. – P. 83-84.
303. Shmidt D.L. Plastics rainforced by carbon fibers // Chemical Eng. Progress. – 1962. – Vol.10. – P.42.
304. Tzukizoe T. , Ohmae N. , Trans. ASME, 99 (Ser.F, 4), 401 (1977).
305. Tzukizoe T. , Ohmae N. , Tribolog. International, 8 (4), 171 (1975).
306. Tzukizoe T. , Ohmae N. , Proc. Intern. Conf. on Wear of materials (St. Luis: Amer. Soc. Mech. Eng., 1977), P. 518.
307. Tzukizoe T. , Ohmae N. , Frict. and Wear Polym. Compos., Amsterdam, 205 (1986).
308. Tzukizoe T. , Ohmae N. , Industrial Lubrication and Tribology, 28 (1), 19 (1976).
309. Tan T.V., Tice W.K. Oxygen precipitation and the generation of dislocation in silicon // Phil. Mag. – 1976. – Vol. 34, N 4. – P. 615-618.
310. Yajima S. и др., Киндзоку хёмэн гидзюку. Metal Finish. Soc. Jap., 37 (5), 255 (1986).
311. Zhorov Yu.M. Thermo-dynamics of Chemical Processes. – М.: MIR, 1987.– 520 p.

ДОДАТКИ

Додаток А

А.1 Термографічний аналіз вуглецевих волокон

Таблиця А.1

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

Вуглецеве волокно	Основа	Кінцева температура термообробки, К	Термомеханічна дія	Первинне нагрівання			Вторинне нагрівання		
				Tmin, К	Тomax, К	Tmax, К	Tmin, К	Тomax, К	Tmax, К
УТ-4 (відміте)	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

Додаток А

А.2 Термічний мас-спектральний аналіз

І. Перша технологічна схема одержання вуглецевих волокон.

Досліджено газовиділення молекулярних йонів у високому вакуумі, виділених із 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) у присутності антипіренів $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Мас-спектральний аналіз цих волокон проведений за температур експозиції 393, 573, 673, 873 К (рис. А.1). Як видно з рис. А.1, 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. А.2). 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. А.2), 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.

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. А.2). 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. А.3).

На рис. А.4 показана залежність сумарної інтенсивності газовиділення із волокон ТМП-3 та ТГН-2м від температури випробувань при мас-спектроскопічних випробуваннях. Як видно з рис. А.4, 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.

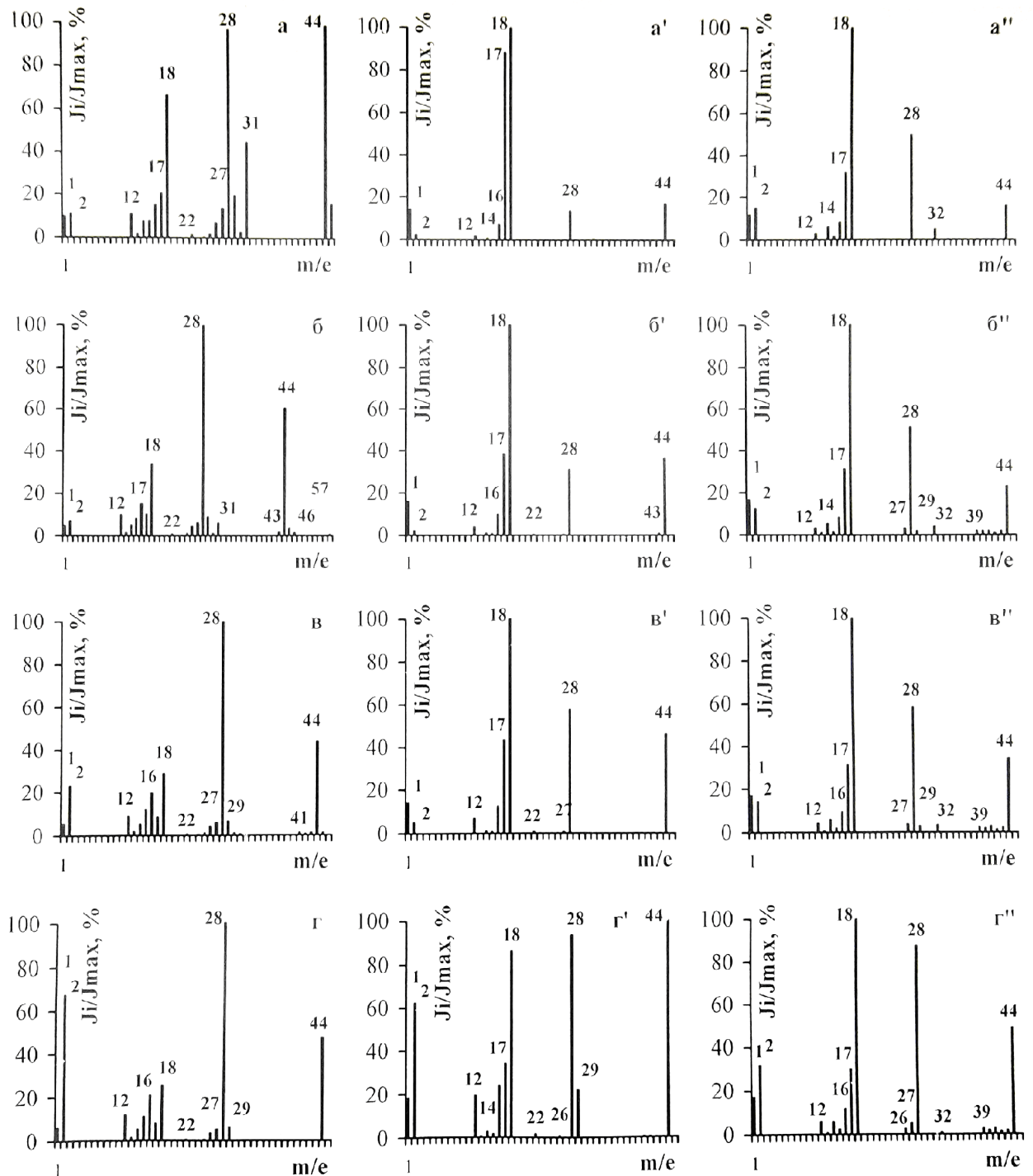


Рис. А.1. Розподіл інтенсивностей піків відносно максимального піку у мас-спектрах вуглецевих волокон (ГЦ, LM): частково карбонізованого ($T_K = 723$ К) УТ-4 (а, б, в, г); карбонізованого ($T_K = 1123$ К) УТМ-8 (а', б', в', г') та графітованого ($T_K = 2673$ К) ТГН-2м (а'', б'', в'', г'') за температур випробувань 393 (а, а', а''), 573 К (б, б', б''), 673 К (в, в', в'') і 873 К (г, г', г'').

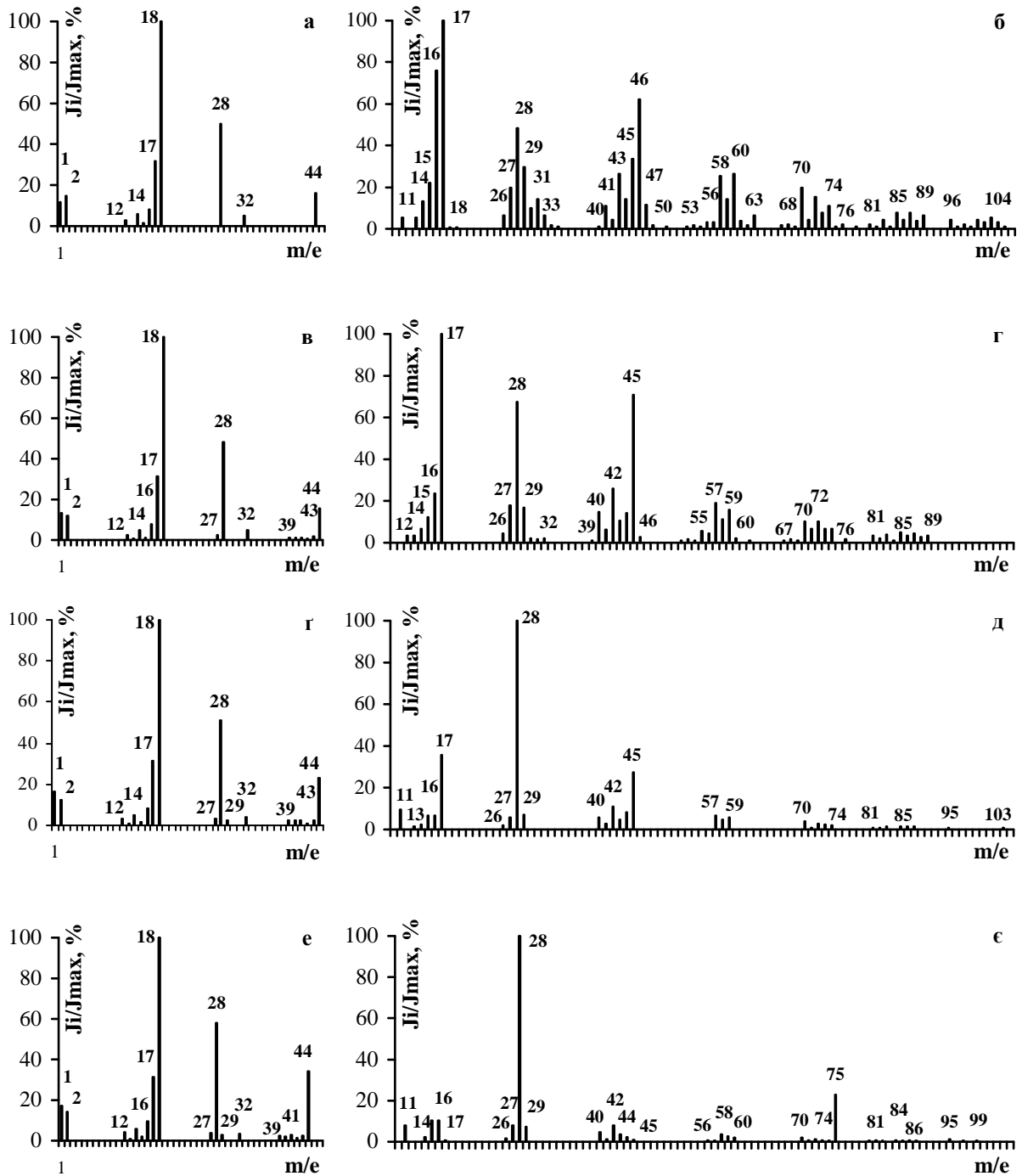


Рис. А.2. Розподіл інтенсивностей піків відносно максимального піку в термічному мас-спектрі графітованого ($T_k = 2673$ K) волокна ТГН-2м (а, в, г, е) та волокна ТМП-3 (ТГН-2м із покриттям піровуглецем) (б, г, д, є) за температурою експозиції 393 K (а, б), 473 K (в, г), 573 K (г, д) і 673 K (е, є).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

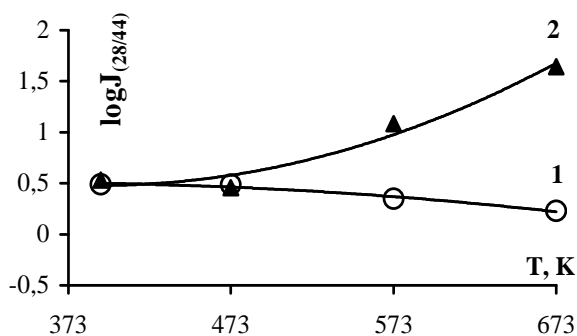


Рис. А.3. Залежність спів-

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

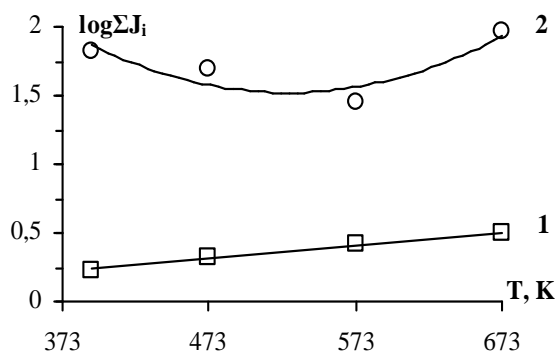


Рис. А.4. Залежність сумарного га-

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

3. Вплив очищення («відмивки») 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. А.5 приведена залежність сумарного газовиділення із карбонізованого вуглецевого волокна ($T_K = 1123 K$) УТМ-8 (1), УТМ-8 «відмите», з якого розчинниками основного і кислотного типу видалені продукти карбонізації та взаємодії антипіренів з вуглецем (2) та УТМ-8-Cu (3) від температури випробувань. Залежності апроксимуються експоненціальними функціями $y=b_0 \exp(b_1 x)$. Як видно з рис. А.5, проведення операції видалення 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 покрита тонким шаром $Cu^0 + Cu_2O$.

Результати мас-спектральних досліджень зразків вуглецевого волокна УТМ-8, УТМ-8 «відмитого» та УТМ-8-Cu, «невідмитого» і покритого шаром $Cu^0 + Cu_2O$, 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. А.6. Раніше 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 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 $J(\text{CO})/J(\text{CO}_2)$.

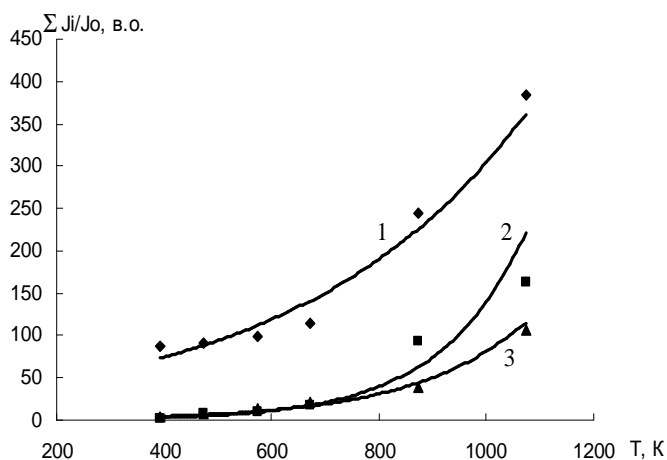


Рис. А.5. Залежність сумарного газовиділення із зразків: УТМ-8 (1); УТМ-8 (відomite) (2); УТМ-8-Cu (3) від температури випробувань.

На рис. А.7 показана залежність відношення інтенсивностей $J(28)$ та $J(44)$ від температури випробування. Як видно з рис. А.7, для УТМ-8 «невідomiteго» це відношення змінюється від 0,8 до 0,9 з максимумом 1,25 за 673 К; УТМ-8 «відomiteго» – від 0,5 до 6,1, а для УТМ-8-Cu – від 1,27 до 3,0 за зміною температури від 393 до 1073 К.

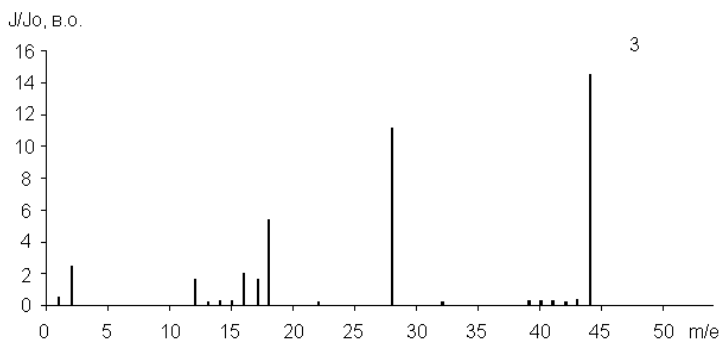
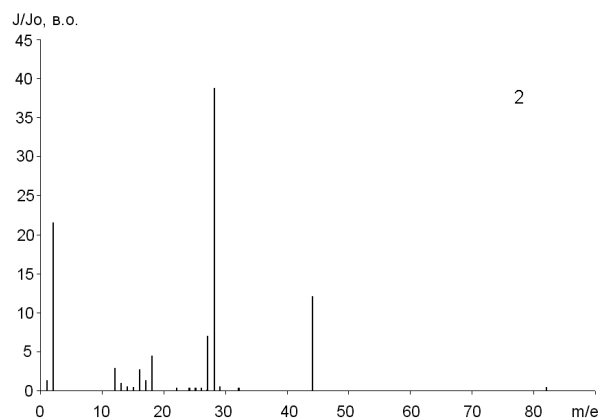
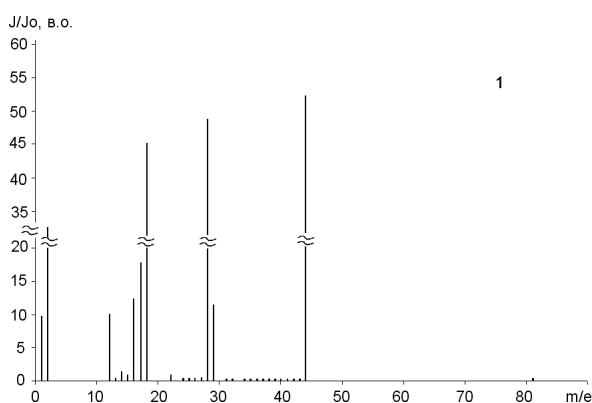


Рис. А.6. Мас-спектри дисперсії вуглецевого волокна УТМ-8 (1), УТМ-8 (відмитого) (2), УТМ-8-Сu (3) за 873 К.

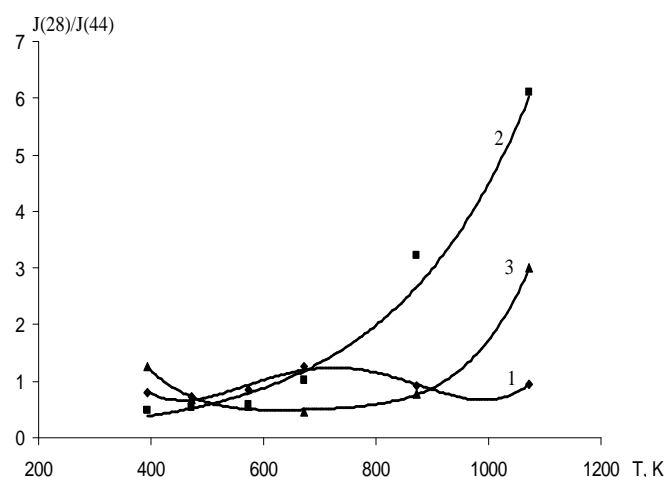


Рис. А.7. Залежність відношення інтенсивностей (масових чисел) $J(28)/J(44)=J(\text{CO})/J(\text{CO}_2)$ від температури випробувань для зразків: УТМ-8 (1), УТМ-8 (відмите) (2), УТМ-8-Сu (3).

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. А.8). 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 наважки 55 мг (рис. А.8).

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. А.9). 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. А.10). 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:

$$\xi = J(28)/J(44) \quad (\text{A.1})$$

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

$$\xi = b_0 + b_1 \lg T \quad (\text{A.2})$$

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:

$$m = 5 \text{ мг} - \xi_1 = 5,4435 \cdot \lg T - 13,3532; r_p\{\xi_1, \lg T\} = 0,9832; \quad (\text{A.3})$$

$$m = 56 \text{ мг} - \xi_4 = 5,8118 \cdot \lg T - 14,9001; r_p\{\xi_4, \lg T\} = 0,9789; \quad (\text{A.4})$$

- вуглецеве волокно після операції видалення поверхневих проміжних сполук:

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

$$m = 15 \text{ мг} - \xi_3 = 5,9268 \cdot \lg T - 15,1789; r_p\{\xi_3, \lg T\} = 0,9727; \quad (\text{A.6})$$

$$m = 54 \text{ мг} - \xi_5 = 5,5948 \cdot \lg T - 14,3923; r_p\{\xi_5, \lg T\} = 0,9896. \quad (\text{A.7})$$

Перевірка коефіцієнтів моделей (A.3-A.7) за t-критерієм Стьюдента показала їх значущість, а перевірка за F-критерієм Фішера рівнянь (A.3-A.7) показала на адекватність: $F_p = 0,026-0,106 < F_T\{\alpha = 0,05; f_{ад.} = 4; f_{е.} = 5\} = 5,19$, де $f_{ад.}$ – число ступенів вільностей під час розрахунку дисперсії адекватності;

$f_{е.}$ – 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. A.10).

Результати подані на рис. A.10, 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 K 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:

$$\text{для } m = 5 \text{ мг} - r_p.\{\xi_1, \xi_2\} = 0,9777; \quad (\text{A.8})$$

$$\text{для } m = 55 \text{ мг} - r_p.\{\xi_4, \xi_5\} = 0,9277, \quad (\text{A.9})$$

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

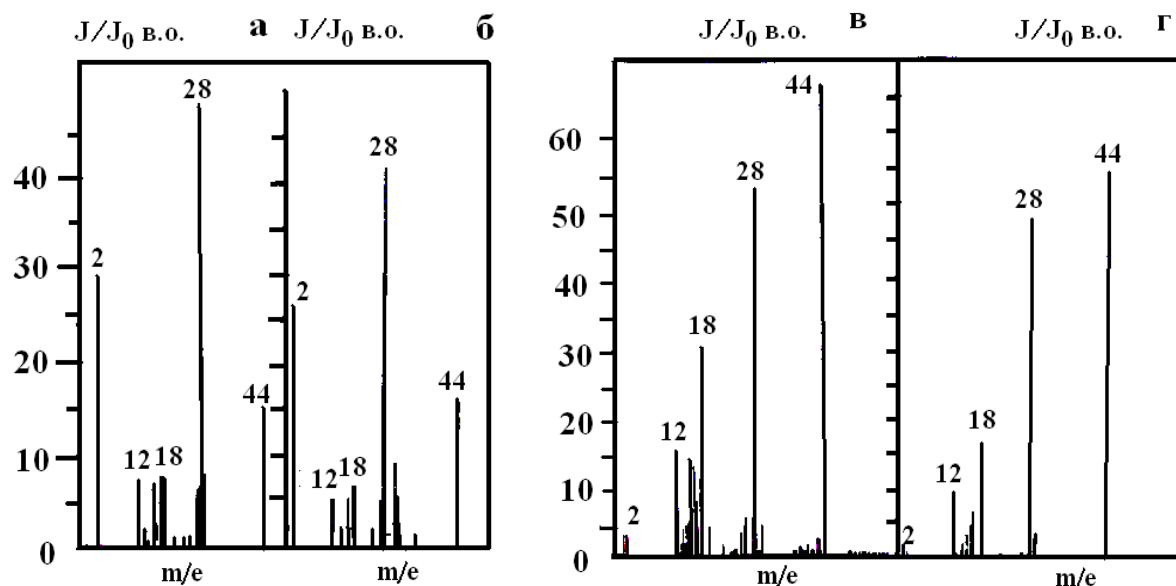


Рис. А.8. Мас-спектр частково карбонізованого волокна УТ-4: вихідного (після МРП-1) (а, в) і після видалення поверхневих проміжних сполук (б, г) за температур випробувань 1073 К (а, б) та 573 К (в, г); наважка 5 мг (а, б) і 55 мг (в, г).

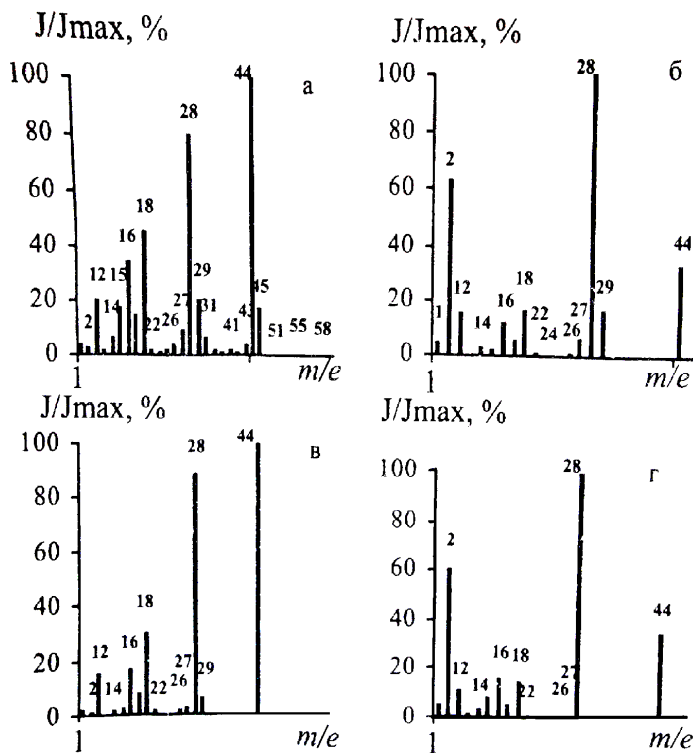


Рис. А.9. Розподіл інтенсивностей піків щодо максимального піку в мас-спектрі вихідного (після МРП-1) волокна (а, б) і волокна після видалення поверхневих проміжних сполук (в, г) за температур випробувань 573 К (а, в) та 1073 К (б, г); наважка 55 мг (а, в) і 5 мг (б, г).

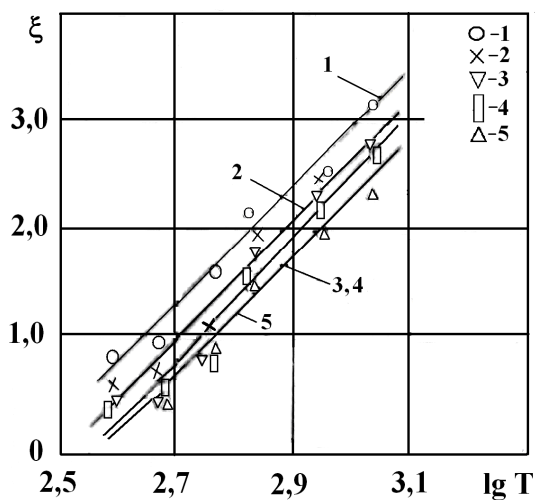


Рис. А.10. Залежність співвідношення інтенсивностей піків 28 та 44 від логарифму температури мас-спектроскопічних випробувань частковокарбонізованого волокна УТ-4 вихідного (1, 4) і після видалення поверхневих проміжних сполук (2, 3, 5), при наважці зразка: 5 (1, 2), 15 (3) та 55 мг (4, 5).

4. Вплив хемо-механічної активації вуглецевих волокон. Низькомодульне (LM) графітоване ($T_k = 2673$ К) волокно ТГН-2м піддавали 10 хв. інтенсивному попередньому подрібненню у ножовій дробарці МРП-1 при числі обертання робочих ножів 7000 за хвилину, частота обертання $116,67 \text{ с}^{-1}$, 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. А.11 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 хемо-механічної активації 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.

Результати розподілу інтенсивностей піків відносно максимального для вихідного волокна (рис. А.11 а, в, г, е), показують, що зі збільшенням температури експозиції від 393 до 1073 К 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 хемо-механічно активованого в кульовому млинку волокна (рис. А.11 б, г, д, е), 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» ($n=19000$ об./хв.; $Q=8$ кг/год.; $n=2$ цикли) показало, що для вихідного графіту (рис. А.12) 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. А.12).

Якщо порівняти дані представлені у табл. А.2, 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.

Розподіл інтенсивностей піків відносно максимального піку в мас-спектрах графіту (рис.А.12) 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.

Результати представлені на рис. А.13, 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.

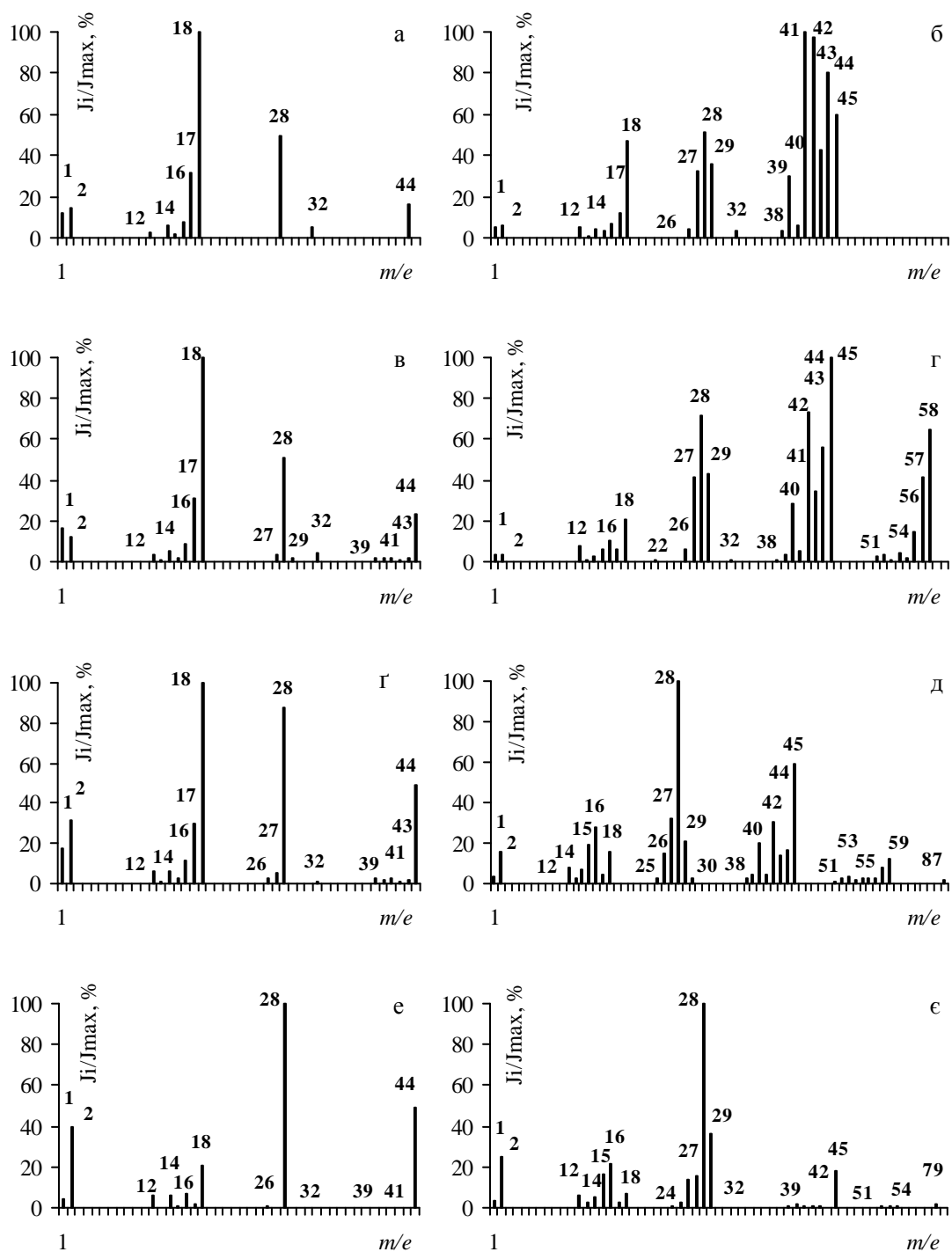


Рис. А.11. Розподіл інтенсивностей піків відносно максимального піку в термічному мас-спектрі вихідного (а, в, г, е) та додатково механічно активованого 70 год. у кульовому млинку (б, г, д, е) графітованого ($T_k = 2673$ K) волокна ТГН-2м за експозиції 393 К (а, б); 673 К (в, г); 873 К (г, д); 1073 К (е, е).

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 дисембраторі 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 ($n=20000$ об./хв.; $Q = 10$ кг/год.; $N = 2$ цикли)	0,422	0,710	0,863	0,994

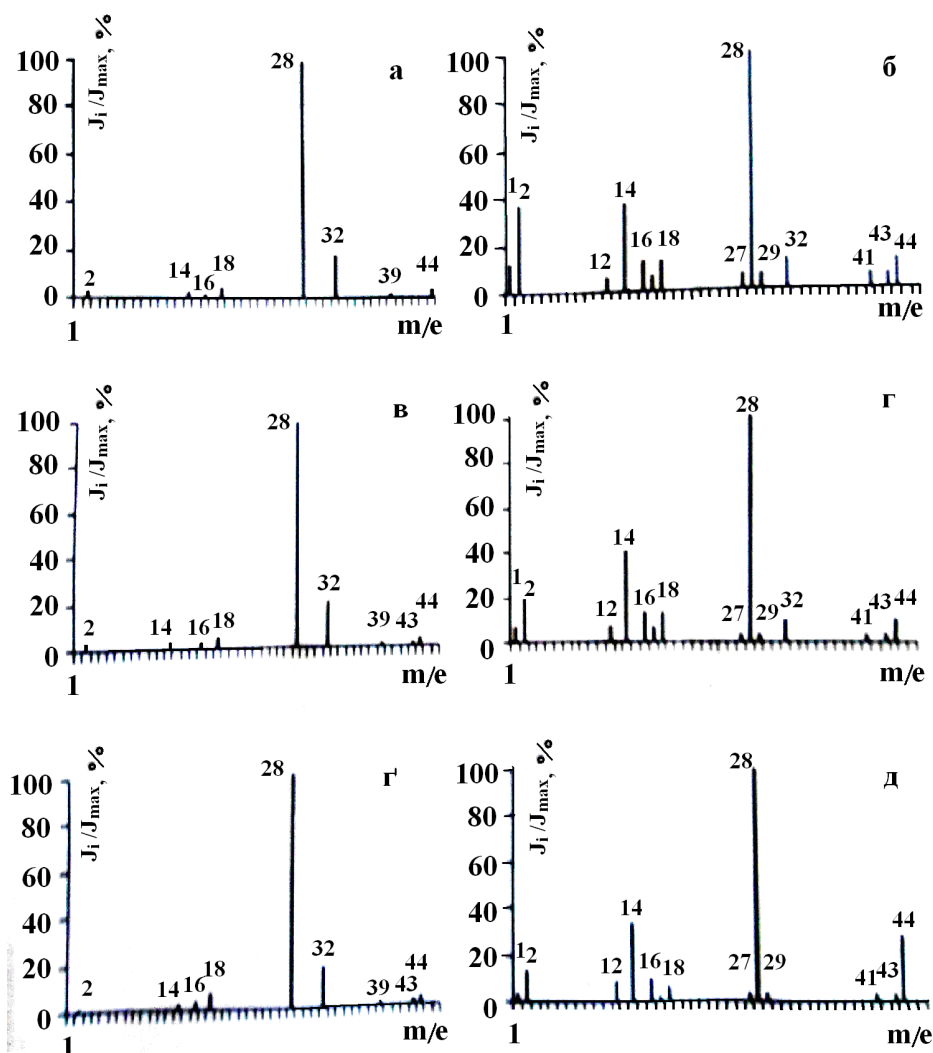


Рис. А.12. Розподіл інтенсивностей піків відносно максимального піку в мас-спектрі вихідного (а, в, г) та механічно активованого в дисембраторі (б, г, д) графіту С-1 за температур 373 К (а, б); 573 К (в, г); 873 К (г, д).

Підтвердженням цих висновків є результати (рис. А.14) механічної активації карбонізованого ($T_k = 1123$ К) волокна УТМ-8 у дисмембраторі ДМБ «Alpine» ($n=19000$ об./хв.; $Q = 8$ кг/год.; $n_2 = 2$ цикли) за температур експозиції в мас-спектрометрі 393 К (а) та 773 К (б).

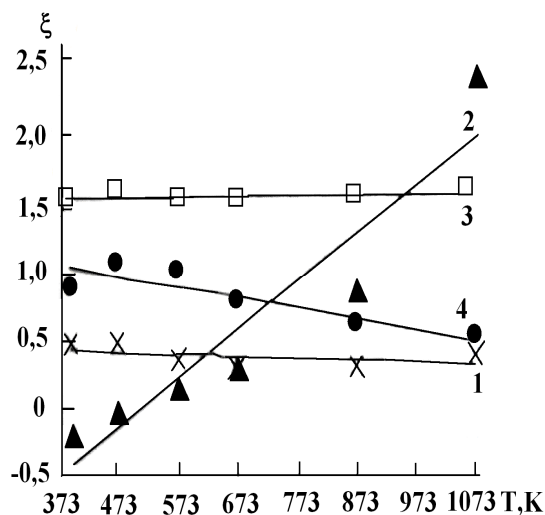


Рис. А.13. Залежність співвідношення інтенсивностей піків 28 та 44 від температури експозиції в мас-спектрометрі вихідного (1) і додатково механічно активованого в кульовому млинку (2) волокна ТГН-2м та вихідного (3) і механічно активованого в ДМБ (4) графіту С-1.

II) Друга технологічна схема одержання вуглецевих волокон

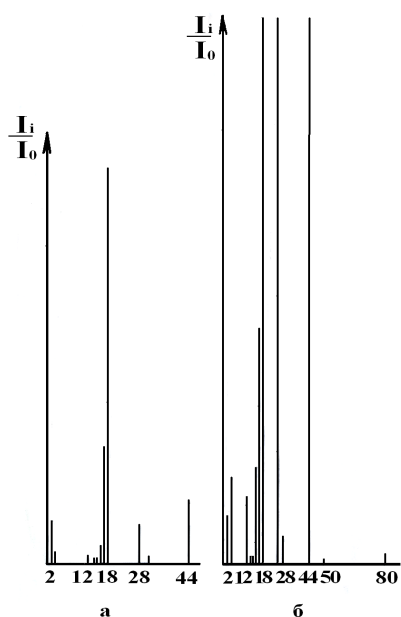


Рис. А.14. Мас-спектри карбонізованого за $T_k = 1123$ К вуглецевого волокна УТМ-8, підданого хімічній технологічній активації, механічній активації 5 хв. в МРП-1 (7000 об./хв.) + в дисмембраторі за $n=19000$ об./хв. робочих органів, масовій швидкості $Q=8$ кг/год. за 1 цикл, та за 2 цикли за температур експозиції в мас-спектрометрі 393 К (а) та 773 К (б).

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. А.15). Ці результати є інтегральними для всіх випробувань. На рис. А.15 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 $T_k = 1123, 1873, 2273, 2573, 2673$ К. Як видно з рис. А.16, зростанням температури випробувань

інтенсивність газовиділень із поверхні волокон збільшується, але під час зростання T_k – зменшується.

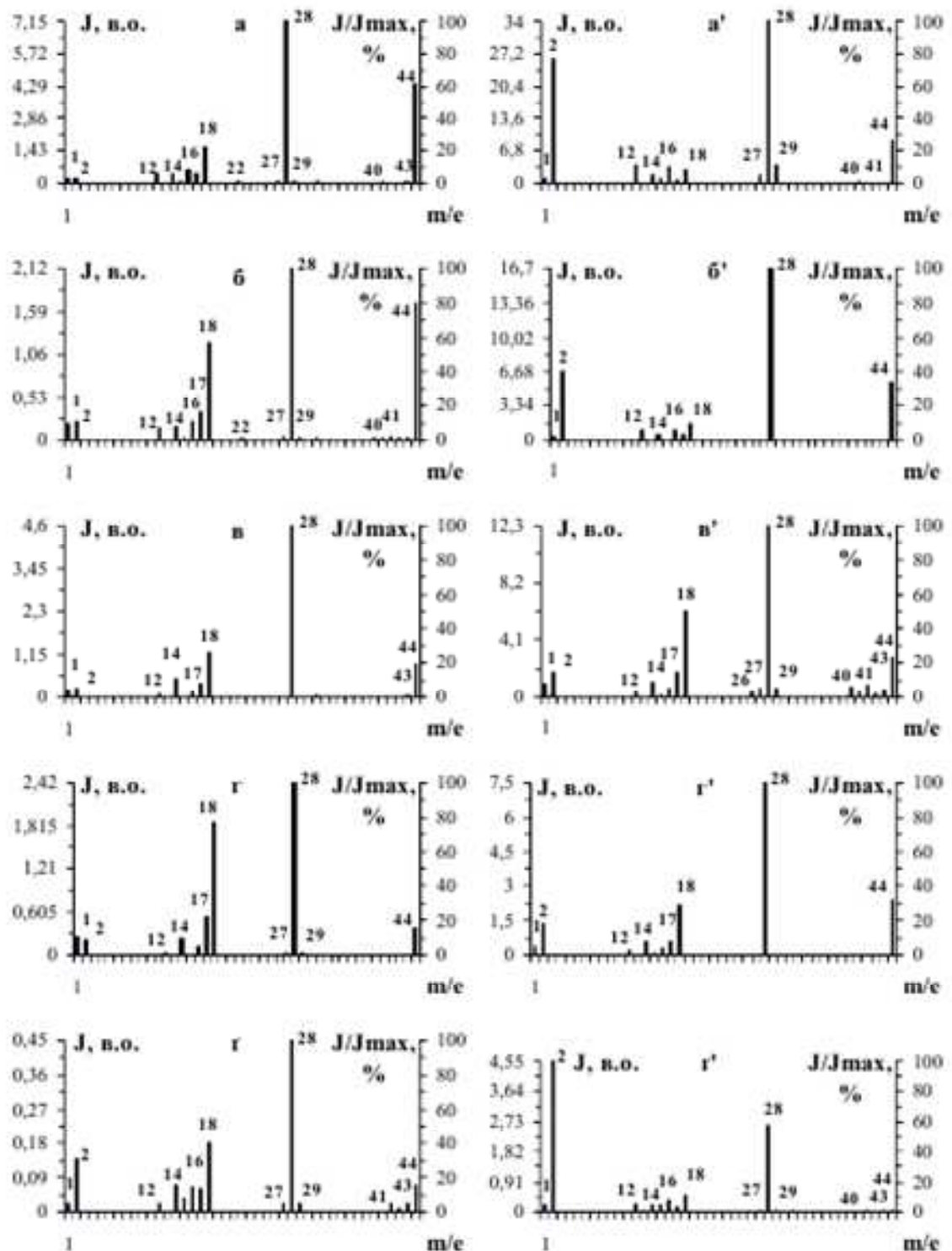


Рис. А.15. Мас-спектри та розподіл інтенсивностей піків відносно максимального піку за температур експозиції в мас-спектрометрі 573 К (а, б, в, г, д) та 1073 К (а', б', в', г', д') для вуглецевих волокон ТГН-Т з температурою кінцевої термообробки 1123 К (а, а'); 1873 К (б, б'); 2273 К (в, в'); 2573 К (г, г'); 2673 К (д, д').

Аналогічна закономірність спостерігається й для інтенсивностей більш показних піків: 2 (H_2^+), 12 (C^+), 28 (CO^+), 44 (CO_2^+). Як видно з рис. А.15, температура кінцевої термообробки суттєво впливає на інтенсивність газовиділень із поверхні вуглецевих волокон.

На рис. А.16 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. А.16 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. А.15) 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.

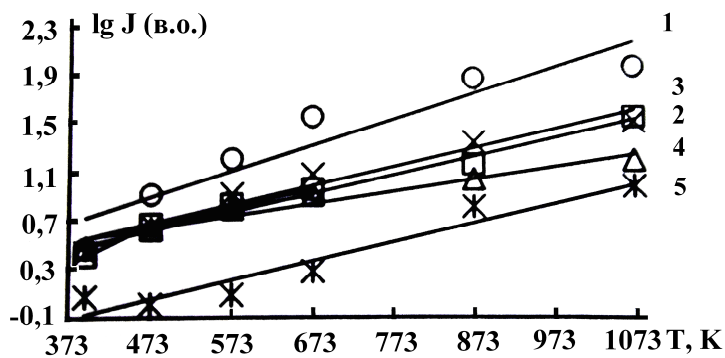


Рис. А.16. Залежності сумарного газовиділення від температури випробувань для вуглецевих волокон із T_k : 1123 К (1), 1873 К (2), 2273 К (3), 2573 К (4), 2673 К (5).

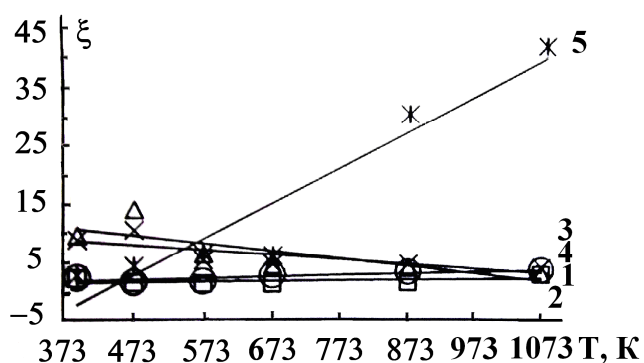


Рис. А.17. Залежність співвідношення інтенсивностей піків мас 28 та 44 від температури випробувань для вуглецевих волокон із T_k : 1123 К (1), 1873 К (2), 2273 К (3), 2573 К (4), 2673 К (5).

На рис. А.17 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. А.17, 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.

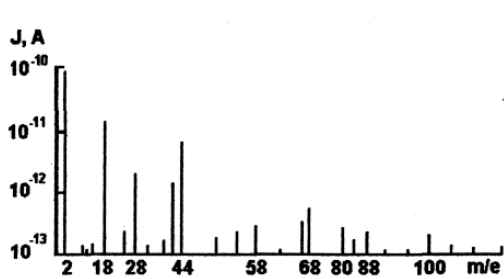
Отже, термообробка волокон за різних T_k сприяє утворенню комплексів різного складу та стійкості, наявність яких визначає активність поверхні волокон.

А.3. Енерго-мас-спектральний аналіз вихідних та механічно активованих вуглецевих волокон (результати та обговорення)

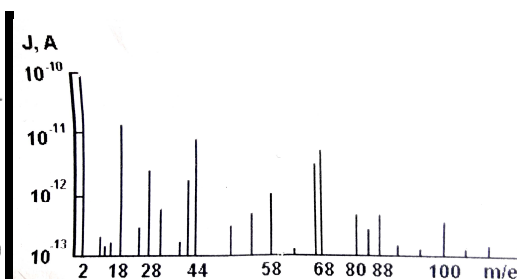
Поверхневі комплекси є стійкими твердими комплексами, які руйнуються під час нагрівання з утворенням певної суміші СО/СО₂. Якщо поверхня сильно дефектна, можливе утворення комплексів $[C_3(O)_2]_n$. У вуглецевих волокнах, які мають значну кількість дефектів, відбувається дифузія реагуючих газів (Н₂, О₂) до внутрішніх ділянок.

Це підтверджується результатами енерго-мас-спектрального аналізу. На рис. А.18 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. А.18, 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. А.18а) лазерне опромінювання за температури 303 К викликає появу інтенсивних піків молекулярних йонів з масовими числами 2 (Н₂⁺), 18 (Н₂О⁺), 28 (СО⁺), 42 ((СН₂)₃⁺), 44 (СО₂⁺), менш інтенсивних піків з масовими числами 26 (СН₂⁺), 51 (С₄Н₃⁺), 54 (С₄Н₆⁺), 58 (С₄Н₁₀⁺), 67, 68 (С₃О₂⁺), 80 ((С₂О)₂⁺), 88 ((СО₂)₂⁺), 100 (С₃О₄⁺) та піків малої інтенсивності з масовими числами 12 (С⁺), 14 (С⁺, СН₂⁺, N⁺), 16 (СН₄⁺, О⁺), 32 (О₂⁺), 40 (С₂О⁺), 84 ((СО)₃⁺). Додаткова 20 хв.

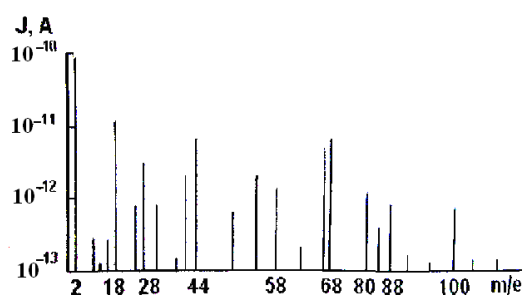
механічна активація в МРП-1 (рис. А.18) та лазерне опромінювання волокна опісля за температури 303 К практично не змінює інтенсивності піків з масовими числами 18, 28, 42, 44, 58, 68, 80, 88, 100, в той же час зменшується пік маси 2, 26 і зростає пік мас 12, 14, 16. Враховуючи, що інтенсивність піку 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. А.18б) і 1173 К (рис. А.18в)] 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. А.18) 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.



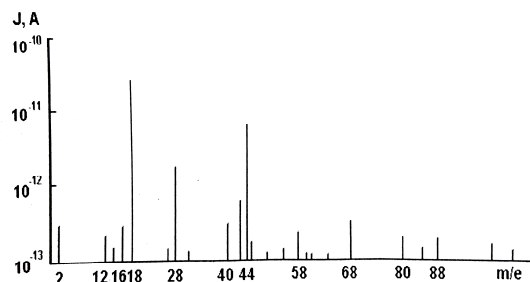
а



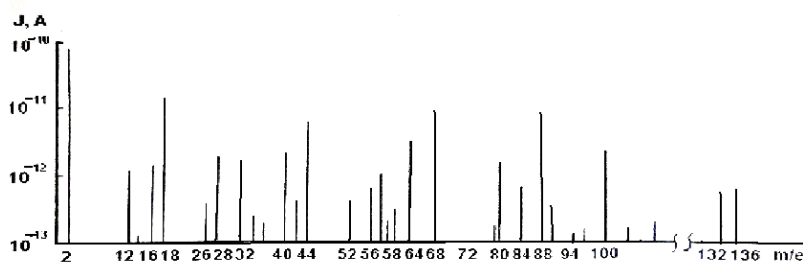
б



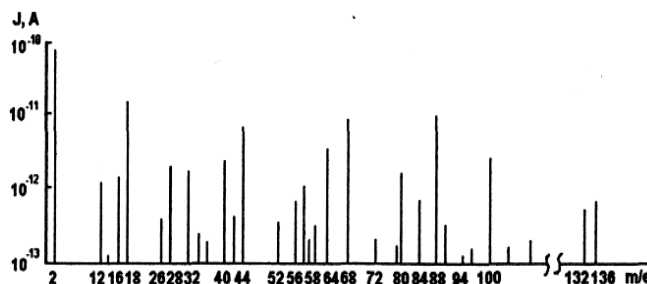
в



г



Г



Д

Рис. А.18. Енерго-мас-спектр графітованого ($T_k = 2673$ К) вуглецевого волокна ТГН-Т-2400 (LM) після хімічної та термічної (723-2673 К 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. А.18д). 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).

Додаток Б

Таблиця Б.1

Антифрикційні властивості композиту на основі ПТФЕ + 15% карбонізованого волокна (КВ) УТМ-8, покритого одно- та багатошаровим покриттям PbS та $(\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O})$ (ц) під час тертя та зношування по сталі 45 (НВ 4,3 ГПа)

№ композиту	Склад покриття (% від вмісту КВ)			Вміст сполуки покриття в компо- зиті, мас.% (об.%)	Загальний вміст напов- нювача в композиті, мас.% (об.%)	Інтенсивність об'ємного зношування, $\text{J}, \times 10^{-7} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$	
	I шар	II шар	III шар			$S_1=10 \text{ к}$ м	$S_2=50 \text{ к}$ м
1	–	–	–	–	15,0 (20,0)	53,6	6,0
2	40% PbS	–	–	5,66 (1,62)	19,81 (21,33)	14,6	3,8
3	60% PbS	–	–	8,26 (2,42)	22,02 (21,97)	21,5	4,4
4	40% PbS	80% $(\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O})$	–	15,26 (4,26)	27,97 (23,43)	45,3	3,6
5	60% PbS	80% $(\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O})$	–	17,36 (5,0)	29,75 (24,01)	52,8	4,7
6	80% $(\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O})$	60% PbS	–	17,36 (5,0)	29,75 (24,01)	25,3	3,8
7	100% $(\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O})$	80% PbS	–	21,26 (6,37)	33,07 (25,13)	20,2	3,2
8	100% $(\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O})$	80% PbS	232% $(\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O})$	38,20 (12,97)	47,47 (30,40)	192,0	4,6

Додадок В

В.1. Вплив технологічних та трибологічних чинників на ефект післядії та зносостійкість полімерних композитів

1. Технологія одержання полімерних композицій. За ХМА-технологією в порошок ПТФЕ вводили (табл. В.1): 1) 6,95-37,82 об.% карбонізованого за 1123 К вуглецевого волокна УТМ-8 (без покриття металами) [композиції №1-5 (табл. В.1) з однокомпонентним наповнювачем (6,95-37,82 об.%)]; 2) 23,95 об.% карбонізованого за 1123 К вуглецевого волокна УТМ-8 (без покриття металами) +1,80% графітованого за 2673 К вуглецевого волокна ТГН-2м (без покриття металами) + 0,46 об.% порошку графіту С-1 [композиція №6 (табл. В.1) з трикомпонентним наповнювачем (26,21 об.%)]; 3) 4,78-27,01 об.% волокна УТМ-8, покритого одним шаром 4,22-19,02 об.% ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) [композиції №7-11 (табл. В.1) з наповнювачем (9,00-46,03 об.%)]; 4) 7,32-37,19 об.% волокна УТМ-8, покритого одним шаром 0,73-3,59 об.% ($\text{Ni}^0 + \text{P}$) [композиції №12-16 (табл. В.1) з наповнювачем (8,05-40,78 об.%)]; 5) 7,70-34,17 об.% волокна УТМ-8, покритого двома шарами: 0,78-3,40 об.% (1-й шар) ($\text{Ni}^0 + \text{P}$) + 1,82-8,07 об.% (2-й шар) ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) [композиції №17-21 (табл. В.1) з наповнювачем (10,30-45,64 об.%)]; 6) 7,22-34,80 об.% волокна УТМ-8, покритого двома шарами: 1,52-11,52 об.% (1-й шар) ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) + 0,76-3,60 об.% (2-й шар) ($\text{Ni}^0 + \text{P}$) [композиції №22-26 (табл. 1) з наповнювачем (9,50-49,92 об.%)]; 7) 13,05 об.% волокна УТМ-8, покритого двома шарами: 5,93 об.% (1-й шар) ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) + 5,95 об.% (2-й шар) ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) [композиція №27 (табл. 1) з наповнювачем (24,93 об.%)]; 8) 13,30 об.% волокна УТМ-8, покритого двома шарами: 6,02 об.% (1-й шар) ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) + 6,32 об.% (2-й шар) (Pb^0) [композиція №28 (табл. В.1) з наповнювачем (25,64 об.%)]; 9) композит «флубон-907» – композиція №29 такого складу (мас. %): MoS_2 (порошок) (13,32); Cu^0 (порошок) (4,67); карбонізоване вуглецеве волокно УТМ-8 (дисперсія) (4,67); УТМ-8, покрите $\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$ (ц) (дисперсія) (6,67); B_2O_3 (1,0); $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (0,67); $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (0,67); $\text{Cu}(\text{OH})\text{HCO}_3$ (1,33); пірогенний SiO_2 , модифікований бутиловим

Таблиця В.1

Вміст інгредієнтів у композиційних матеріалах на основі ПТФЕ та вуглецевих волокон без покриття та з одношаровим чи багатшаровими покриттями металами

№ ком- позит у	Вміст інгредієнтів, об. %				
	наповнювача в цілому	КВ (УТМ-8)	покриття на КВ $\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$ (шар)	покриття на КВ $\text{Ni}^0 + \text{P}$ (шар)	покриття на КВ (1) + (2) шари
1	6,95	6,95	–	–	–
2	13,62	13,62	–	–	–
3	20,03	20,03	–	–	–
4	26,19	26,19	–	–	–
5	37,82	37,82	–	–	–
6	26,21	23,95	1,80 ⁽¹⁾	0,46 ⁽²⁾	–
7	9,00	4,78	4,22(1)	–	4,22(1)
8	17,29	9,20	8,09(1)	–	8,09(1)
9	24,91	13,25	11,66(1)	–	11,66(1)
10	31,97	17,00	14,97(1)	–	14,97(1)
11	46,03	27,01	19,02(1)	–	19,02(1)
12	8,05	7,32	–	0,73(1)	0,73(1)
13	16,01	14,61	–	1,40(1)	1,40(1)
14	23,99	21,89	–	2,10(1)	2,10(1)
15	32,03	29,23	–	2,80(1)	2,80(1)
16	40,78	37,19	–	3,59(1)	3,59(1)
17	10,30	7,70	1,82(2)	0,78(1)	2,6(1+2)
18	18,53	15,05	2,20(2)	1,28(1)	3,48(1+2)
19	21,88	16,39	3,86(2)	1,63(1)	5,49(1+2)
20	33,39	25,00	5,90(2)	2,49(1)	8,39(1+2)
21	45,64	34,17	8,07(2)	3,40(1)	11,47(1+2)
22	9,50	7,22	1,52(1)	0,76(2)	2,28(1+2)
23	18,23	15,27	1,94(1)	1,02(2)	2,96(1+2)
24	27,95	23,41	2,96(1)	1,58(2)	4,54(1+2)
25	38,07	31,88	4,04(1)	2,15(2)	6,19(1+2)
26	49,92	34,80	11,52(1)	3,60(2)	15,12(1+2)
27	24,93	13,05	5,93(1)+5,95(2)	–	11,88(1+2)
28	25,64	13,30	6,02(1)	6,32(2) ⁽³⁾	12,34(1+2)
29	33,3 ⁽⁴⁾	8,0 ⁽⁴⁾	3,34(1) ⁽⁴⁾	9,34 ^{(4),(5)}	3,34(1) ⁽⁴⁾

спиртом – «бутосил Б-1» (0,33). Композит «флубон-907» містить: 33,33% мас. наповнювача в цілому; (1) графітоване волокно ТГН-2м; (2) графіт колоїдний С-1; (3) Рb⁰; (4) мас. %; (5) мідних сполук 12,67% мідних сполук і міднених волокон; 2,34% антипіренів; 0,33% тиксотропної добавки («бутосил

Б-1»). Час змішування композицій №1-26 у млинку МРП-1 за 7000 об./хв. становив: 4-30 хв. (під час дослідження впливу цього чинника на антифрикційні властивості композитів) та 5 хв. (для решти антифрикційних досліджень та композицій). Переробку композицій №1-29 у виробі (композит) здійснювали методом компресійного пресування за відомою технологією переробки фторопластів.

Введемо у науковий обіг означення показника ефекту післядії для 2-х методик випробувань: **1) за 1-ою методикою** під час надграничних ступінчатих ($N_i = \text{var}$) навантажень від $N_1 = 30$ Н до $N_1 = 300-450$ Н (навантажувальний ефект післядії):

$$\xi(N) = \xi(p) = \frac{I_2(N_2)}{I_1(N_1)}, \quad (\text{B.1})$$

де $I_1(N_1)$ – питома інтенсивність об'ємного зношування за N_{i1} нормального навантаження на один зразок;

$I_2(N_2)$ – питома інтенсивність об'ємного зношування за N_{i2} нормального навантаження на один зразок;

$$N_{i2} > N_{i1}, I_2(N_2) > I_1(N_1).$$

Тут підвищені значення $\xi(p)$ свідчать про високий ефект післядії, тобто негативно характеризують протизносні властивості композиту під час зростання навантаження при терті та зношуванні.

2) за 2-ою методикою під час граничних та середніх сталих ($N_i = \text{const}$) навантажень для шляху тертя $\Delta S_1 = 0 \dots 10$ (20) км (I_1) та $\Delta S_2 = 10 \dots 50$ (20...60) км (I_2) (**часовий ефект післядії**):

$$\xi(\tau) = \xi(S) = \frac{I_2(\tau_2)}{I_1(\tau_1)} = \frac{I_2(S_2)}{I_1(S_1)}, \quad (\text{B.2})$$

де $I_1(S_1)$ – питома інтенсивність об'ємного зношування на шляху тертя $\Delta S_1 = 0 \dots 10$ (20) км;

$I_2(S_2)$ – питома інтенсивність об'ємного зношування на шляху тертя $\Delta S_2 = 10 \dots 50$ (60) км; $\Delta S_1 < \Delta S_2$; $I_1(S_1) > I_2(S_2)$. Тут підвищені значення $\xi(S)$ свідчать про високий ефект післядії, тобто негативно характеризують протизносні властивості композиту під час збільшення шляху (часу) тертя та

зношування. Результати трибологічних випробувань представлені на рис. В.1 та у табл. В.2.

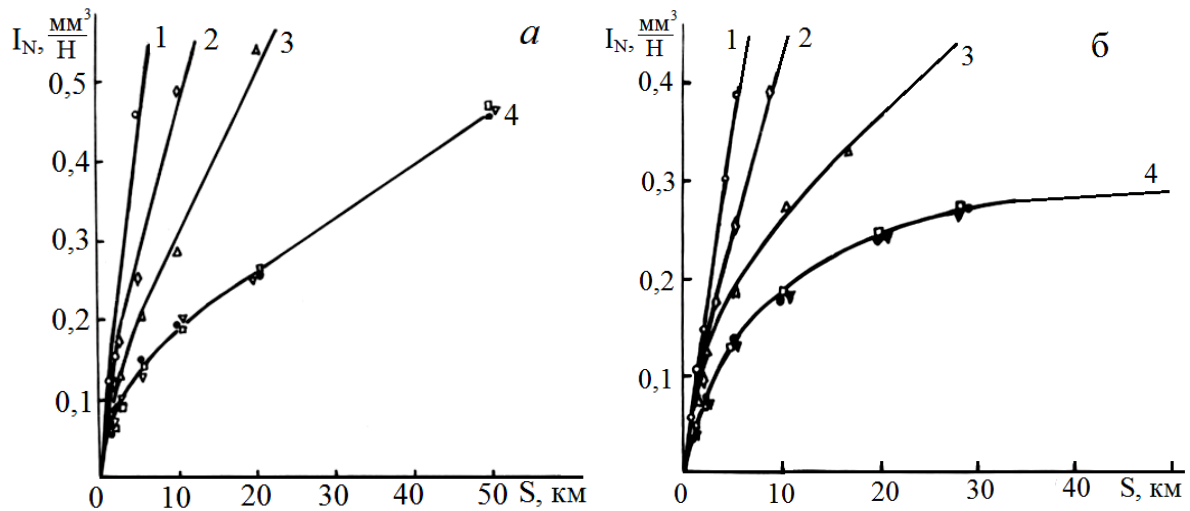


Рис. В.1. Залежність питомого об'ємного зносу $I(N)$ зразків композиту №9 (ц) від шляху тертя (S), швидкості ковзання $v=0,30$ м/с (а) і $v=0,78$ м/с (б) та часу механічної активації композиції (τ_a) під час змішування інгредієнтів у млинку МРП-1 (7000 об./хв.): 1 – 4 хв.; 2 – 6 хв.; 3 – 8 хв.; 4 – 12 (□), 15 (▼), 30 (●) хв.

Таблиця В.2

Вплив часу механічної активації композиції №9 (ц) під час змішування у млинку МРП-1 (7000 об./хв.) на питому інтенсивність об'ємного зношування (I) зразків композиту під час тертя по сталі на шляху тертя $\Delta S_1=0\dots 10$ км та $\Delta S_2=10\dots 50$ км та швидкості ковзання $v_1=0,30$ м/с та $v_2=0,78$ м/с за сталого нормального навантаження $N_i=100$ Н

Час хемо-механічної активації композиції, хв.	$I, \times 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$					
	$v_1=0,30$ м/с			$v_2=0,78$ м/с		
	І ділянка: $\Delta S_1=0\dots 10$ км (I_1)	ІІ ділянка: $\Delta S_2=10\dots 50$ км (I_2)	$\xi(S)$	І ділянка: $\Delta S_1=0\dots 10$ км (I_1)	ІІ ділянка: $\Delta S_2=10\dots 50$ км (I_2)	$\xi(S)$
4	77,5	72,6	0,937	71,6	68,2	0,953
6	48,2	36,5	0,757	44,0	35,0	0,796
8	31,5	20,3	0,644	27,5	9,9	0,360
12	18,6	6,8	0,366	18,2	3,7	0,203
15	19,4	6,6	0,340	18,0	3,6	0,200
30	19,8	6,5	0,328	17,9	3,5	0,196

3. Технологічний чинник. На рис. В.1 приведені результати трибологічних випробувань зразків композиції №9 (табл. В.1) на основі ПТФЕ, наповненої карбонізованим волокном УТМ-8, покритої $\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$ за цинковою технологією (ц), за 2-им методом випробувань.

На рис. В.1 приведені криві залежності питомого об'ємного зносу $I(N)$ зразків композиту від шляху тертя, швидкості ковзання $v=0,30$ м/с (а) і $v=0,78$ м/с (б) та часу механічної активації композиції (τ_a) під час змішування. Як видно з рис. В.1, час активації композиції [до переробки її у виріб (композит)] у межах 4-30 хв. суттєво впливає на питомий знос зразків до $\tau_a=12$ хв., подальше збільшення часу активації від 12 до 30 хв. мало впливає на зносостійкість композиту, що видно із величини навантажувального ефекту післядії $\xi(N)$. Як видно з рис. В.1, можна виділити дві характерні ділянки на кривих $I(N)=f(S)$: I – ділянку нелінійної залежності питомого об'ємного зносу від шляху тертя: $\Delta S=0\dots 10$ км (ділянка надграничних та граничних питомих навантажень); II – ділянку лінійної залежності $I(N)=f(S)$: $\Delta S=10\dots 50$ км (ділянка від граничних питомих навантажень до середніх таких, які композитний матеріал спроможний витримувати з малим зносом).

Результати розрахунків питомої об'ємної інтенсивності зношування для цих двох ділянок зведені в табл. В.2. Як видно з табл. В.2, час механічної активації композиції суттєво впливає на показник зносостійкості зразків композиту: із збільшенням часу активації зменшується інтенсивність питомого об'ємного зношування для обох ділянок зношування, при цьому максимальний ефект досягається за $\tau_a=12-30$ хв. активації, при цьому виявляється більший ефект від часу активації за швидкістю ковзання $v_2=0,78$ м/с, ніж за $v_1=0,30$ м/с, що видно із залежності $\xi(N)=f(\tau_a)$.

Результати, що наведені на рис. В.1 та у табл. В.2, свідчать про те, що під час тертя та зношування зразків композитів, отриманих із композиції на основі ПТФЕ, наповненого карбонізованими волокнами з покриттям Cu^0+Cu_2O , та підданих ХМА-технології, по сталених поверхнях з анізотропною шорсткістю, низьке зношування за сталого навантаження забезпечується за двома механізмами різних за своєю природою процесів:

1) переносом активованого ПТФЕ на спряжену поверхню металу та утворення на ній висококристалічної проміжної плівки;

2) вибіркоким переносом високодисперсної активної міді з покриття на карбонізованому вуглецевому волокні, її оксидацією до Cu_2O та відновленням до

Cu^0 , що відбивається на позитивній зміні показника ефекту післядії.

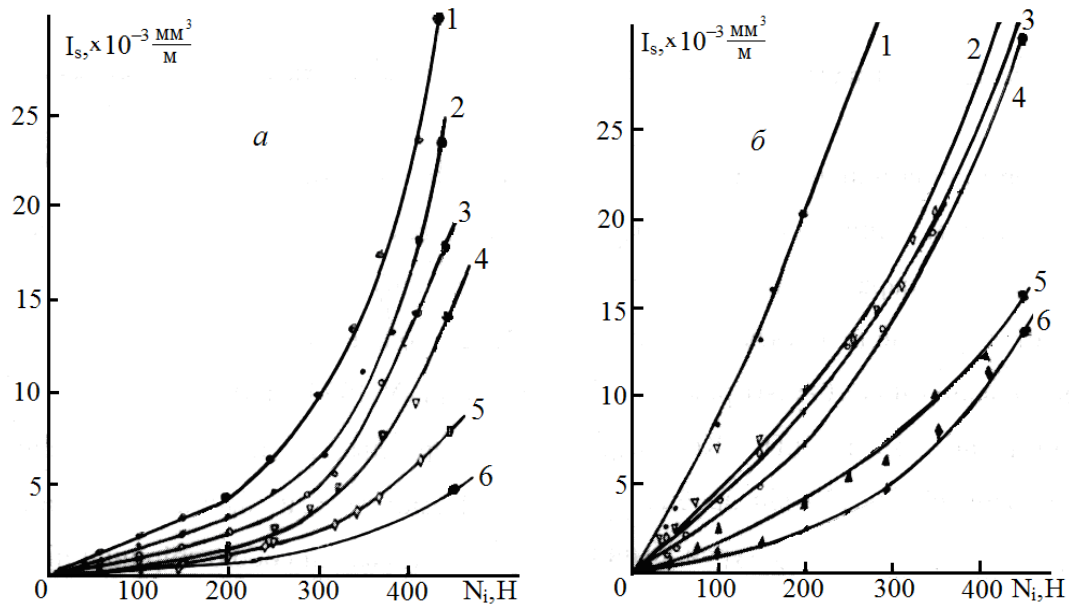


Рис. В.2. Залежність інтенсивності об'ємного зношування $I(S)$ зразків композиту на основі ПТФЕ + карбонізоване волокно УТМ-8 без [композиція №4] (а) та з [(композиція №9 (ц)] (б) мідним покриттям $\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$ від нормального навантаження на один зразок (N_i) та часу активації композиції (τ_a) під час змішування композиції в МРП-1 (7000 об./хв.): 1 – 4 хв.; 2 – 6 хв.; 3 – 8 хв.; 4 – 12 хв.; 5 – 15 хв.; 6 – 30 хв. Швидкість ковзання під час фрикційних випробувань: $v=0,30$ м/с.

Таблиця В.3

Результати дослідження впливу часу активації композицій №4 та №9 (ц) в МРП-1 (7000 об./хв.) на питому інтенсивність об'ємного зношування (I) зразків композиту під час тертя та зношування по сталі під час ступінчатого навантаження від $N_i=30$ Н до $N_i=450$ Н (надграничні навантаження) та швидкості ковзання $v_1=0,30$ м/с при нормальному навантаженні $N_i=200$ Н та $N_i=450$ Н

Час хемо-механічної активації композиції, хв.	$I, \times 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$					
	композиція №4			композиція №9 (ц)		
	$N_{i1}=200$ Н (I_1)	$N_{i2}=450$ Н (I_2)	$\xi(N)$	$N_{i1}=200$ Н (I_1)	$N_{i2}=450$ Н (I_2)	$\xi(N)$
4	21,9	67,8	3,096	101,8	181,8	1,786
6	15,8	52,2	3,304	56,4	80,8	1,433
8	12,3	39,8	3,236	47,3	71,9	1,520
12	8,8	30,4	3,455	35,5	67,9	1,913
15	5,3	17,2	3,245	19,1	36,4	1,906
30	3,5	10,9	3,114	12,7	30,7	2,417

Як видно з табл. В.2, для швидкості ковзання $v_1=0,30$ м/с величина ефекту післядії швидко спадає від 0,937 до 0,366 до часу активації композиції №9 $\tau_a=12$ хв. і далі повільно теж спадає до $\tau_a=30$ хв. від 0,366 до 0,328 за рахунок швидкого зменшення питомої інтенсивності об'ємного зношування (I_2) на II

ділянці шляху тертя $\Delta S_2=10...50$ км та повільного зменшення I_1 на I ділянці $\Delta S_1=0...10$ км. Для швидкості ковзання $v_2=0,78$ м/с спостерігається аналогічна закономірність: показник ефекту післядії швидко спадає від 0,953 до 0,203 під час зміни часу активації композиції від $\tau_a=4$ хв. до $\tau_a=12$ хв. і далі повільно спадає від 0,203 до 0,196 під час зміни τ_a від 12 до 30 хв. з таким же, як і при $v_1=0,30$ м/с, механізмом формування його величини.

На рис. В.2 приведені результати дослідження залежності інтенсивності об'ємного зношування $I(S)$ від нормального навантаження на один зразок (N_i) композитів без [композиція №4 (табл. В.1)] (а) та з [композиція №9 (табл. В.1)] (б) мідним покриттям (Cu^0+Cu_2O) за цинковою технологією (ц) та часу механічної активації композиції від 4 до 30 хв. під час ступінчатого неперервного навантаження на один зразок від $N_i=30$ Н до $N_i=450$ Н (шлях тертя на одному навантаженні $\Delta S_i=1-10$ км).

За даними табл. В.1, загальний вміст наповнювача УТМ-8 або УТМ-8 з мідним покриттям Cu^0+Cu_2O приблизно рівний за об'ємом: 26,19% [композиція №4] та 24,91% [композиція №9]. Під час аналізу та порівняння протизносних властивостей цих двох композитів необхідно врахувати різне об'ємне наповнення їх карбонізованим вуглецевим волокном: 26,19% [композиція № 4] та 13,25% [композиція № 9].

Як видно з рис. В.2, для 2-ої методики, як і для 1-ої методики випробувань, на кривих залежностей $I(S)=f(N_i)$ спостерігається дві ділянки зношування у надкритичних умовах питомих навантажень: I – від $N_i=30$ Н до $N_i=200$ Н (лінійна залежність); II – від $N_i=200$ Н до $N_i=450$ Н (нелінійна залежність).

Як видно з рис. В.2, час активації композиції впливає на зношування зразків композитів у більшій степені за ступінчатим навантаженням, ніж за умови сталого навантаження, при цьому для композиту з мідненим карбонізованим волокном вплив більший, ніж для композиту з вихідним карбонізованим волокном (табл. В.3). За результатами рис. В.2 розрахована питома інтенсивність об'ємного зношування для $N_i=200$ Н та $N_i=450$ Н (табл. В.3).

Як видно з результатів табл. В.3, питома інтенсивність об'ємного зношування зменшується від 21,9 до $3,5 \cdot 10^{-6}$ мм³/(Н·м) (при $N_i=200$ Н) і від 67,8 до

$10,9 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ (при $N_i=450 \text{ Н}$) для композиції №4, яка наповнена немідним карбонізованим волокном, та від 101,8 до $12,7 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ (при $N_i=200 \text{ Н}$) і від 181,8 до $30,7 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ (при $N_i=450 \text{ Н}$) для композиції №9, під час зміни часу активації композиції від 4 до 30 хв.

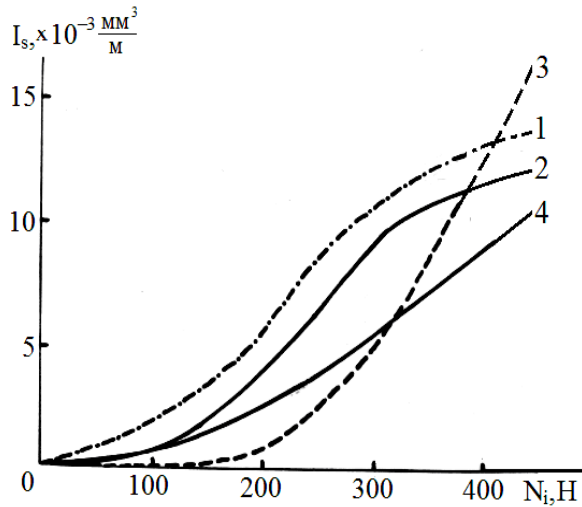
У антифрикційних випробуваннях зразків композитів, як під час ступінчатого надграничного питомого навантаження $N_i=\text{var}$ (методика №1), так і під час сталого граничного та помірною питомого навантаження $N_i=\text{const}$ (методика №2), з високою ймовірністю проявляється чинник післядії – вплив процесів зношування i -моменту на j -момент часу, i - N_i -навантаження та j - N_j -навантаження.

Як видно з табл. В.3, ефект післядії більше впливає на зношування зразків композитів під час ступінчатого змінного навантаження (методика №1) (табл. В.3), ніж під час сталого навантаження (методика № 2) (табл. В.2), і тим сильніше, чим більша величина N_i . При цьому, композити, що містять міднені карбонізовані волокна, більш чутливі до чинника післядії у режимі ступінчатого навантаження, ніж волокна без покриття: у 4,65-3,63 разів ($N_i=200 \text{ Н}$) та 2,68-2,82 рази ($N_i=450 \text{ Н}$) при зміні часу активації композиції від 4 до 30 хв. відповідно (табл. В.3), тобто вибірковий механізм переносу міді більше залежить від чинника післядії, ніж механізм переносу ПТФЕ на спряжені поверхні.

Дійсно, показник ефекту післядії $\xi(N)$ під час збільшення часу активації композиції від 4 до 12 хв. зростає від 3,096 до 3,455, а далі зменшується до 3,114 за $\tau_a=30 \text{ хв.}$ для композиції №4, яка наповнена немідним карбонізованим волокном, у той час як $\xi(N)$ зростає від 1,433 до 2,417 під час зміни τ_a від 6 до 30 хв.

4. Вплив вмісту наповнювача. На рис. В.3, В.4, В.6-8 приведені криві залежностей інтенсивності об'ємного зношування $I(S)$ композитів на основі ПТФЕ та карбонізованого вуглецевого волокна УТМ-8: без металізації поверхні (рис. В.3); з одношаровим покриттям Ni^0+P (рис. В.6); з двошаровим покриттям $(\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O})$ (1-й шар) + (Ni^0+P) (2-й шар) (рис. В.8); з двошаровим покриттям (Ni^0+P) (1-й шар) + $(\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O})$ (2-й шар) (рис. В.7), від нормального наван-

таження на один зразок (N_i) та об'ємного вмісту наповнювача в цілому і, відповідно, об'ємного вмісту КВ та металу покриття.



Швидкість ковзання $v_1=0,30$ м/с покриттям $\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$ за цинковою та модифікованою формальдегідною технологіями (рис. В.4);

Рис. В.3. Залежність інтенсивності об'ємного зношування $I(S)$ зразків композиту на основі ПТФЕ + карбонізоване волокно УТМ-8 (без металопокриття) від нормального навантаження на один зразок (N_i) для композицій: 1 – №3; 2 – №4; 3 – №6; 4 – №5.

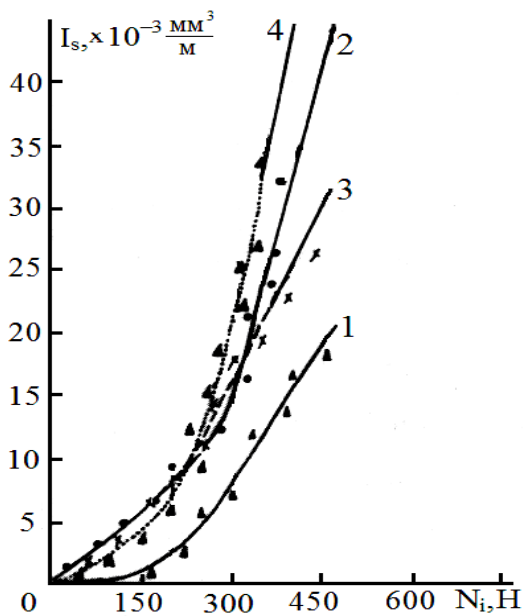


Рис. В.4. Залежність інтенсивності об'ємного зношування $I(S)$ зразків композиту на основі ПТФЕ + карбонізоване волокно УТМ-8 [з металопокриттям $\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$ (1), (2), (4) та Ni^0+P (3)] від нормального навантаження на один зразок (N_i) для композицій: 1 – №29; 2 – №10 (ц); 3 – №15; 4 – №10 (мф). Швидкість ковзання $v_1=0,30$ м/с.

На рис. В.4 для порівняння приведені залежності $I(S)=f(N_i)$ для композиту, наповненого КВ з (Ni^0+P) -покриттям та композиту «флубон-907» [7], що містив мідь у різній формі (композиція №29). За результатами рис. В.3 розраховували питому інтенсивність об'ємного зношування (I) для нормального навантаження на один зразок $N_i=200$ Н та $N_i=450$ Н від вмісту неметалізованого карбонізованого волокна УТМ-8 (композиції № 3-6 табл. В.4).

Залежність питомої інтенсивності об'ємного зношування під час ступінчатого навантаження від 30 до 450 Н (надграничні навантаження) від вмісту інгредієнтів та металізації КВ у композиті за методом випробування №1

№ компо- зиту	Вміст інгредієнтів, об.%				I, $\times 10^{-6}$ мм ³ /(Н·м)		$\xi(N)$
	напов- нювача в цілому	КВ (УТМ- 8)	покриття на КВ		N _i =200 Н	N _i =450 Н	
			Cu ⁰ +Cu ₂ O	Ni ⁰ +P	(I ₁)	(I ₂)	
3	20,03	20,03	–	–	29,0	32,1	1,107
4	26,19	26,19	–	–	21,2	28,3	1,335
5	37,82	37,82	–	–	12,7	23,9	1,882
6	26,21	23,95	1,8 ¹	0,46 ²	3,3	36,5	11,061
10	31,97	17,00	14,97	–	41,1	100,2	2,438
10	32,85	17,65	15,20	–	34,5	140,2	4,064
15	32,03	29,23	–	2,80	42,4	64,8	1,528
29	33,33 ³	8,0 ³	3,34 ³	9,34 ^{3,4}	13,3	44,8	3,368

¹графітоване за 2673 К вуглецеве волокно ТГН-2м;

²графіт колоїдний С-1;

³мас. %;

⁴мідних сполук.

Таблиця В.5

Залежність питомої інтенсивності об'ємного зношування під час ступінчатого навантаження від 30 до 450 Н (надграничні навантаження) від вмісту інгредієнтів та металізації КВ у композиті за методом випробування №1

№ композиту	Вміст інгредієнтів, об.%				I, $\times 10^{-6}$ мм ³ /(Н·м)		$\xi(N)$
	наповнювача в цілому	КВ (УТМ-8)	покриття на КВ		N _i =200 Н (I ₁)	N _i =450 Н (I ₂)	
			Cu ⁰ +Cu ₂ O	Ni ⁰ +P			
3	20,03	20,03	–	–	29,0	32,1	1,107
4	26,19	26,19	–	–	21,2	28,3	1,335
5	37,82	37,82	–	–	12,7	23,9	1,882
6	26,21	23,95	1,8 ¹	0,46 ²	3,3	36,5	11,061
10	31,97	17,00	14,97	–	41,1	100,2	2,438
10	32,85	17,65	15,20	–	34,5	140,2	4,064
15	32,03	29,23	–	2,80	42,4	64,8	1,528
29	33,33 ³	8,0 ³	3,34 ³	9,34 ^{3,4}	13,3	44,8	3,368

¹графітоване за 2673 К вуглецеве волокно ТГН-2м; ²графіт колоїдний С-1; ³мас. %; ⁴мідних

Як видно з табл. В.5, збільшення вмісту карбонізованого волокна від 20,03 до 37,82 об.% зменшує інтенсивність зношування від 29,0 до $12,7 \cdot 10^{-6}$ мм³/(Н·м) N_i=200 Н та від 32,1 до $23,9 \cdot 10^{-6}$ мм³/(Н·м) N_i=450 Н. Введення у ПТФЕ комплексного наповнювача (композиція №6), який містить 23,95 об.% карбонізованого волокна УТМ-8 + 1,8 об.% графітованого волокна ТГН-2м + 0,46 об.% колоїдного графіту приводить до зниження інтенсивності зношування зразків композиту до $3,3 \cdot 10^{-6}$ мм³/(Н·м) (при N_i=200 Н), але за високих надграничних навантажень цей ефект не проявляється (порівнюючи композиції № 3-5 з № 6), при цьому показник ефекту післядії $\xi(N)$ для композицій №3-5 знаходиться в межах 1,107-1,882 (високий позитивний результат), то для композиції №6 досягає значення 11,061 (дуже низький результат), тобто для композитів з однокомпонентним неметалізованим наповнювачем попередні і-ті процеси та механізми тертя та зношування мало впливають на наступні j-ті процеси та механізми тертя та зношування, то для

композиту з багатокомпонентним наповнювачем цей вплив у 5,88-9,99 разів більший.

5. Порівняння цинкової (ц) та модифікованої формальдегідної (мф) технологій міднення карбонізованого волокна УТМ-8 привели до висновків, що у режимі питомих надвисоких навантажень зразки композиції №10, які містять міднені волокна, технологія (мф) переважає технологію (ц) при $N_i=200\text{Н}$, а при $N_i=450\text{ Н}$ – ефект має зворотній характер, тобто для таких композитів чинник післядії залежить від навантаження, а введення у композит волокон, покритих Ni^0+P , зайвий раз підтверджує ці висновки. Введення у композицію №29 комплексного наповнювача, який містить сполуки міді у різній формі (порошок Cu^0 , покриття КВ Cu^0+Cu_2O , $Cu(OH)HCO_3$) та низку бор- та фосфорвмісних антипіренів і тиксотропну добавку – бутосил, знижує інтенсивність зношування зразків композиту в 2,59-3,19 раз при $N_i=200\text{ Н}$ та у 1,45-3,13 рази при $N_i=450\text{ Н}$ порівняно з композитами з одношаровими покриттями Cu^0+Cu_2O (№10) і Ni^0+P (№15).

6. Порівняння протизносних властивостей композитів за $\xi(N)$, наповнених неметалізованими та металізованими (табл. В.4) волокнами, показує на перевагу неметалізованих волокон у режимі надграничних навантажень [$\xi(N)=1,107-1,882$ (значний позитивний результат) для неметалізованих волокон та $\xi(N)=1,528-2,438$ (менший позитивний результат) для металізованих волокон] (табл. 4), але за табл. 3 спостерігається зворотня закономірність: навантажувальний ефект післядії в межах 450/200 Н для композиту з неметалізованими волокнами становить 3,096-3,455 (композиція №4), а з металізованими волокнами – 1,433-2,417, тобто все залежить суттєво від технології активації композиції та навантаження. Так, у режимі граничних та середніх навантажень ($N_i=100\text{ Н}$) спостерігається низька інтенсивність зношування: $I(S_1)=(12,3-19,9) \cdot 10^{-6}\text{ мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$ на шляху тертя $S_1=0-20\text{ км}$ та $I(S_2)=(0,8-9,5) \cdot 10^{-6}\text{ мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$ на шляху тертя $S_2=20-60\text{ км}$ (композиції №7-11) під час зміни вмісту КВ від 4,78 до 27,01 об.% і покриття Cu^0+Cu_2O на ньому – від 4,22 до 19,02 об.%, а $\xi(S)$ при цьому досягає величин 0,065-0,477 (високий позитивний результат) (рис. В.5, табл. 5), при цьому, для міднених волокон

існує оптимальна концентрація за вмістом карбонізованого волокна та $(\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O})$ -покриття (об.%) на ньому: наповнювача в цілому – 24,91; карбонізованого волокна – 13,25; покриття $\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$ на волокні – 11,66.

У граничних умовах сталого навантаження ($N_i=100 \text{ Н}=\text{const}$) ефект від чинника післядії $\xi(S)$ зростає у залежності від вмісту в композиті волокна та $(\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O})$ -покриття: від 0,477 до 0,065 (високий позитивний результат) під час зміни вмісту наповнювача – від 9,0 до 24,91 об.%; вуглецевого

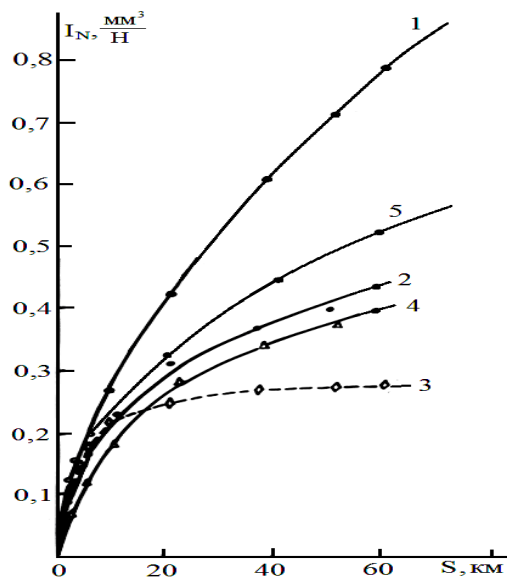


Рис. В.5. Залежність питомого об'ємного зносу $I(N)$ зразків композиту на основі ПТФЕ + карбонізоване волокно УТМ-8, покритого одним шаром $\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$ (ц), від шляху тертя (S) для композицій: 1 – №7; 2 – №8; 3 – №9; 4 – №10; 5 – №11. Швидкість ковзання $v_1=0,30 \text{ м/с}$, $N_i=100 \text{ Н}$

волокна – від 4,78 до 13,25 об.%, та мідного покриття – від 4,22 до 11,66 об.%, потім спадає до 0,321 при збільшенні вмісту наповнювача до 46,03 об.%; вуглецевого волокна – до 27,01 об.%;

Таблиця В.6

Вплив вмісту мідненого карбонізованого волокна УТМ-8 на питому інтенсивність об'ємного зношування зразків композиту на основі ПТФЕ за методом випробування № 2 ($N_i=100 \text{ Н}$)

№ компози- зиту	Вміст інгредієнтів, об.%			$I, \times 10^{-6} \text{ мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$		$\xi(S)$
	наповнювача в цілому	КВ (УТМ-8)	покриття на КВ $\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$	$S_1=0\dots 20 \text{ км}$ (I_1)	$S_2=20\dots 60 \text{ км}$ (I_2)	
7	9,00	4,78	4,22	19,9	9,5	0,477
8	17,29	9,20	8,09	15,8	3,0	0,190
9	24,91	13,25	11,66	12,3	0,8	0,065
10	31,97	17,00	14,97	13,9	3,2	0,230
11	46,03	27,01	19,02	15,9	5,1	0,321

мідного покриття. Мінімальна питома інтенсивність об'ємного зношування $I_1(S_1)=12,3 \cdot 10^{-6}$ мм³/(Н·м) для шляху тертя $S_1=0-20$ км та $I_2(S_2)= 0,8 \cdot 10^{-6}$ мм³/(Н·м) для $S_2=20-60$ км та максимальний позитивний ефект післядії $\xi(S)=0,065$ (високий позитивний результат) настає для оптимального вмісту інгредієнтів, що доводить для цих композитів малий вплив і-попередніх процесів та механізмів тертя та зношування на j-наступні під час сталих граничних та середніх навантажень у часі (на шляху тертя та зношування).

На рис. В.6 приведені криві залежностей інтенсивності об'ємного зношування $I(S)$ зразків композиту на основі ПТФЕ та карбонізованого вуглецевого волокна УТМ-8, покритого одним шаром (Ni^0+P) від нормального навантаження на один зразок під час ступінчатого навантаження у режимі питомих надграничних навантажень (1-ша методика).

Як видно з рис. В.6, криві $I(S)=f(N_i)$ за зносостійкістю зразків композитів можна розташувати у такі мажорантні ряди за композиціями:

$$(№16) < (№12) < (№15) < (№13) < (№14) \text{ для } N_i=150 \text{ та } 250 \text{ Н;}$$

$$(№12) < (№16) < (№15) < (№13) < (№14) \text{ для } N_i=350,$$

тобто під час збільшення сумарного вмісту наповнювачів від 8,05 до 40,78 об.%, вмісту карбонізованого волокна від 7,32 до 37,19 об.% та вмісту покриття (Ni^0+P) від 0,73 до 3,59 об.%, питома інтенсивність об'ємного зношування зразків композитів у режимі питомих надграничних навантажень змінюється від 40,5 до 80,0 ($N_i=150$ Н), від 92,4 до 110,4 ($N_i=250$ Н) та від 180,0 до 152,6 ($N_i=350$ Н) $\times 10^{-6}$ мм³/(Н·м) (табл. 6), проходячи через мінімум 18,0 ($N_i=150$ Н), 36,0 ($N_i=250$ Н) та 67,8 ($N_i=350$ Н) $\times 10^{-6}$ мм³/(Н·м) (табл. 6), що відповідає композиції №14: сумарного вмісту наповнювача 23,99 об.%, вмісту карбонізованого волокна 21,85 об.% та покритті (Ni^0+P) на ньому 2,1 об.% (табл. В.1).

За рис. В.6 розраховано питому інтенсивність об'ємного зношування за $N_i=150$ Н (I_1), 250 Н (I_2), 350 Н (I_3) та показники ефекту післядії $\xi(N)$ за співвідношеннями:

$$\xi'(N) = \frac{I_2}{I_1}; \quad \xi''(N) = \frac{I_3}{I_2}; \quad \xi'''(N) = \frac{I_3}{I_1} \quad (\text{В.3})$$

для $N_i = 150, 250, 350$ Н відповідно. Ці результати занесені в табл. 6.

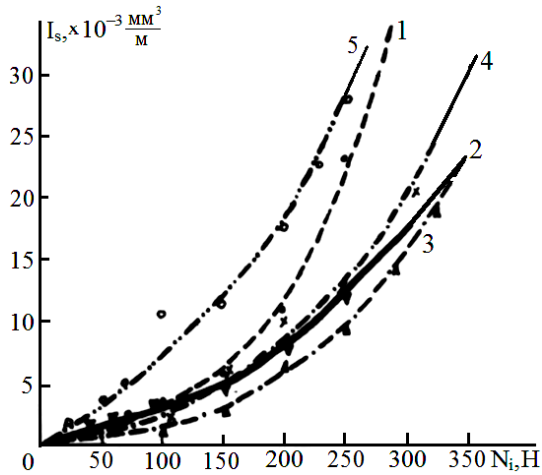


Рис. В.6. Залежність інтенсивності об'ємного зношування $I(S)$ зразків композиту на основі ПТФЕ + карбонізоване волокно УТМ-8, покритого одним шаром Ni^0+P , від нормального навантаження на один зразок (N_i) для композицій: 1 – №12; 2 – №13; 3 – №14; 4 – №15; 5 – №16. Швидкість ковзання $v_1=0,30$ м/с.

Як видно з табл. В.6, $\xi(N)$ змінюється в межах 1,38...2,28 (для оптимального складу за зносостійкістю $\xi'(N)=2,00$), $\xi''(N) - 1,38...1,95$ (для оптимуму – 1,88) та $\xi'''(N) - 1,91...4,44$ (для оптимуму – 3,77), тобто спостерігається загальна тенденція $\xi'(N)$, $\xi''(N)$ і $\xi'''(N)$ – зменшуватися під час збільшення вмісту наповнювача в цілому, КВ УТМ-8 та вмісту покриття (Ni^0+P) на поверхні КВ. Для відносно близьких навантажень (250 і 150 Н; 350 і 250 Н) показники ефектів післядії мають менші величини (більш високий позитивний результат), ніж для віддалених навантажень (350 і 150 Н) (більш низький позитивний результат). Ця різниця складає ~1,5-2 рази.

Двошарові металеві покриття на вулцецевих волокнах

На рис. В.7 приведені криві залежностей інтенсивності об'ємного зношування $I(S)$ зразків композиту на основі ПТФЕ та карбонізованого вуглецевого волокна УТМ-8, покритого двома шарами: 1-й шар (Ni^0+P); 2-й шар (Cu^0+Cu_2O), від нормального навантаження на один зразок під час ступінчатого навантаження у режимі надграничних питомих навантажень (1-ша методика). Як видно з рис. В.7, криві $I(S)=f(N_i)$ за зносостійкістю зразків композитів можна розташувати у такий мажорантний ряд за композиціями: (№21) < (№17) < (№18) < (№20) < (№19), тобто під час збільшення сумарного вмісту наповнювачів від 10,30 до 45,64 об.%, вмісту карбонізованого волокна від 7,70 до 34,17 об.%, вмісту (Ni^0+P) у 1-му шарі покриття від 0,78 до 3,40 об.% та (Cu^0+Cu_2O) у 2-му шарі покриття від 1,82 до 8,07 об.%, питома

інтенсивність об'ємного зношування зразків композитів №17-21 у режимі надграничних питомих навантажень змінюється

Таблиця В.7

Антифрикційні властивості ($v=0,30$ м/с) композитів на основі ПТФЕ та карбонізованого вуглецевого волокна УТМ-8, покритого одним або двома шарами металевих матеріалів

№ ком- позиту	I, $\times 10^{-6}$ мм ³ /(Н·м)			$\xi(N)$		
	150 Н (I_1)	250 Н (I_2)	350 Н (I_3)	$\xi'(N)=I_2/I_1$	$\xi''(N)=I_3/I_2$	$\xi'''(N)=I_3/I_1$
12	40,5	92,4	180,0	2,28	1,95	4,44
13	30,0	48,0	68,6	1,60	1,43	2,29
14	18,0	36,0	67,8	2,00	1,88	3,77
15	32,0	52,8	89,1	1,65	1,69	2,78
16	80,0	110,4	152,6	1,38	1,38	1,91
17	31,3	58,6	109,4	1,87	1,87	3,50
18	23,4	43,8	77,0	1,87	1,76	3,29
19	11,7	27,3	42,4	2,33	1,55	3,62
20	16,9	33,6	51,3	1,99	1,53	3,04
21	57,3	97,7	146,2	1,71	1,50	2,55
22	219,4	280,3	315,0	1,28	1,12	1,44
23	192,3	247,8	280,0	1,29	1,13	1,46
24	131,1	155,6	170,4	1,19	1,10	1,30
25	139,6	161,5	176,3	1,16	1,09	1,26
26	159,5	209,0	233,0	1,31	1,11	1,46
27	24,8	50,0	94,8	2,02	1,90	3,82
28	30,5	62,0	116,5	2,03	1,88	3,82

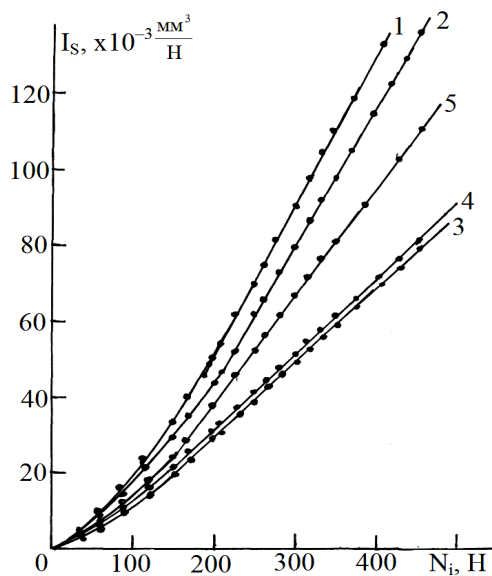


Рис. В.7. Залежність інтенсивності об'ємного зношування $I(S)$ зразків композиту на основі ПТФЕ та карбонізованого вуглецевого волокна УТМ-8, покритого двома шарами: Ni^0+P (1-й шар) + Cu^0+Cu_2O (2-й шар), від нормального навантаження на один зразок (N_i) для композицій: 1 – №17; 2 – №18; 3 – №19; 4 – №20; 5 – №21. Швидкість ковзання $v_1=0,30$ м/с.

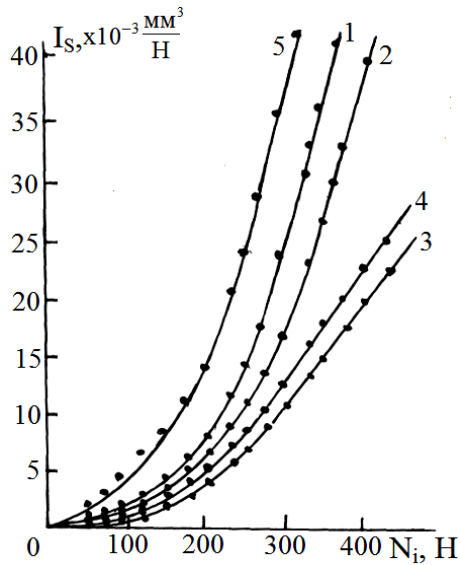


Рис. В.8. Залежність інтенсивності об'ємного зношування $I(S)$ зразків композиту на основі ПТФЕ та карбонізованого вуглецевого волокна УТМ-8, покритого двома шарами: $\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$ (1-й шар) + $\text{Ni}^0 + \text{P}$ (2-й шар), від нормального навантаження на один зразок (N_i) для композицій: 1 – №22; 2 – №23; 3 – №24; 4 – №25; 5 – №26. Швидкість ковзання $v_1 = 0,30$ м/с.

від 31,3 до 57,3 ($N_i = 150$ Н), від 58,6 до 97,7 ($N_i = 250$ Н) та від 109,4 до 146,2 ($N_i = 350$ Н) $\times 10^{-6}$ $\text{мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$, проходячи через мінімум 11,7 ($N_i = 150$ Н), 27,3 ($N_i = 250$ Н) та 42,4 ($N_i = 350$ Н) $\times 10^{-6}$ $\text{мм}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$ (табл. В.6), що відповідає композиції №19: сумарного вмісту наповнювача 21,88 об.%, вмісту карбонізованого волокна 16,39 об.%, та 1,63 об.% покриття ($\text{Ni}^0 + \text{P}$) (1-ий шар) і 3,86 об.% покриття ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$) (2-ий шар) на ньому (табл. В.1).

За рис. В.7 розраховано питому інтенсивність об'ємного зношування за $N_i = 150$ Н (I_1), 250 Н (I_2), 350 Н (I_3) та показники навантажувального ефекту післядії $\xi(N)$ за співвідношеннями $\xi'(N)$, $\xi''(N)$ і $\xi'''(N)$ (б) та занесені ці результати в табл. В.6.

Як видно з табл. В. 6, $\xi'(N)$ змінюється в межах 1,71...2,33 [для оптимального складу за зносостійкістю $\xi'(N) = 2,33$ (max)], $\xi''(N)$ – 1,50...1,87 [для оптимуму – 1,55] та $\xi'''(N)$ – 2,55...3,62 [для оптимуму – 3,62 (max)] для навантаження 150, 250, 350 Н відповідно. Для відносно близьких навантажень (250 і 150 Н; 350 і 250 Н) показники ефектів післядії мають менші величини, ніж для віддалених навантажень (350 і 150 Н). Ця різниця складає ~1,7-2 рази.

На рис. В.8 приведені криві залежностей інтенсивності об'ємного зношування $I(S)$ зразків композиту на основі ПТФЕ та карбонізованого вуглецевого волокна УТМ-8, покритого двома шарами: 1-й шар ($\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}$); 2-й

шар (Ni^0+P), від нормального навантаження на один зразок під час ступінчатого навантаження у режимі питомих надграничних навантажень (1-ша методика).

Як видно з рис. В.8, криві $I(S)=f(N_i)$ за зносостійкістю зразків композитів можна розташувати у такий мажорантний ряд за композиціями:

$$(\text{№}22) < (\text{№}23) < (\text{№}26) < (\text{№}25) < (\text{№}24),$$

тобто під час збільшення сумарного вмісту наповнювачів від 9,50 до 49,92 об.%, вмісту карбонізованого волокна від 7,22 до 34,80 об.%, вмісту ($\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$) у 1-му шарі покриття від 1,52 до 11,52 об.% та (Ni^0+P) у 2-му шарі покриття від 0,76 до 3,60 об.%, питома інтенсивність об'ємного зношування зразків композитів №22-26 у режимі надграничних питомих навантажень змінюється від 219,4 до 159,5 ($N_i=150$ Н), від 280,3 до 209,0 ($N_i=250$ Н) та від 315,0 до 233,0 ($N_i=350$ Н) $\times 10^{-6}$ мм³/(Н·м), проходячи через мінімум 131,1 ($N_i=150$ Н), 155,6 ($N_i=250$ Н) та 170,4 ($N_i=350$ Н) $\times 10^{-6}$ мм³/(Н·м) (табл. 6), що відповідає композиції №24: сумарного вмісту наповнювача 27,95 об.%, вмісту карбонізованого волокна 23,41 об.%, та 2,96 об.% покриття ($\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$) (1-ий шар) і 1,58 об.% покриття (Ni^0+P) (2-ий шар) на ньому (табл. В.1).

За рис. В.8 розраховано питому інтенсивність об'ємного зношування за $N_i=150$ Н (I_1), 250 Н (I_2), 350 Н (I_3) та показники навантажувального ефекту післядії $\xi(N)$ за співвідношеннями $\xi'(N)$, $\xi''(N)$ і $\xi'''(N)$ (6) та занесено ці результати в табл. В.6.

Як видно з табл. В.6, $\xi'(N)$ змінюється в межах 1,16...1,31 (для оптимального складу за зносостійкістю $\xi'(N)=1,19$), $\xi''(N)$ – 1,09...1,13 (для оптимуму – 1,10) та $\xi'''(N)$ – 1,26...1,46 (для оптимуму – 1,30). Для відносно близьких навантажень (250 і 150 Н; 350 і 250 Н) показники ефектів післядії мають менші величини, ніж для віддалених навантажень (350 і 150 Н). Ця різниця складає 1,1-1,2 рази.

Порівнюючи антифрикційні властивості композицій №17-21 з КВ, покритих (Ni^0+P) 1-м шаром та ($\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$) 2-м шаром, з композиціями №22-26 з КВ, покритих ($\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$) 1-м шаром та (Ni^0+P) 2-м шаром, знаходимо, що порядок розташування металевих шарів на поверхні карбонізованих волокон

суттєво впливає на зносостійкість композитів: при переході від композицій №17-21 до композицій №22-26 цей показник зменшується у 11,14 (min значення показника) – 3,84 (max значення показника) раз ($N_i=150$ Н), у 5,69 (min) – 2,86 (max) раз ($N_i=250$ Н) та у 4,02 (min) – 2,16 (max) раз ($N_i=350$ Н). Це підтверджує зміцнюючу роль ніколу для мідного покриття під час тертя та зношування. При цьому вплив ефекту післядії на процеси та механізми тертя та зношування для цих двох типів композитів суттєво різний: для композицій №17-21 показник ефекту післядії $\xi'(N)$ знаходиться в межах 1,71...2,33 ($N_i=150$ Н), а для композицій №22-26 – 1,16...1,31 ($N_i=150$ Н); для $\xi''(N)$ – в межах 1,50...1,87 ($N_i=250$ Н) для композицій №17-21, а для композицій №22-26 – 1,09...1,13 ($N_i=250$ Н); $\xi'''(N)$ – у межах 2,55...3,62 ($N_i=350$ Н) для композицій №17-21, а для композицій №22-26 – 1,26...1,46 ($N_i=350$ Н). Це підтверджує роль ніколу (2-го шару) як екрану мідного (1-го шару) покриття на поверхні КВ, який гальмує зміну процесів і механізмів тертя та зношування, які впливають за механізмом післядії на наступні процеси та механізми.

Порівняння вищенаведених результатів для композиції №19 з двошаровим покриттям на волокні (Ni^0+P) (1-й шар) + (Cu^0+Cu_2O) (2-й шар) з композицією №27 з двошаровим покриттям на волокні (Cu^0+Cu_2O) (1-й шар) + (Cu^0+Cu_2O) (2-й шар) та композиції №28 з двошаровим покриттям на волокні (Cu^0+Cu_2O) (1-й шар) + Pb^0 (2-й шар) з приблизно однаковим вмістом наповнювачів, зокрема й однаковим вмістом карбонізованого волокна, показало на перевагу першої композиції №19, зносостійкість якої більше, ніж у 2 рази за зносостійкість композиції №27 та №28 для всіх досліджених навантажень (табл. В.6), при цьому показник ефекту післядії $\xi''(N)$ та $\xi'''(N)$ має позитивну високу величину: $\xi''(N)=1,55$ проти 1,88-1,90 та $\xi'''(N)=3,62$ проти 3,82 для матеріалів порівняння (табл. В.6).

Зміцнююча роль першого шару (Ni^0+P) у двошаровому покритті КВ підтверджує результати дослідження протизносних властивостей композиту з одношаровим покриттям (Ni^0+P) на поверхні КВ (табл. В.6).

Кореляція протизносних та антифрикційних властивостей карбоволокниту

Антифрикційні випробування проводили за схемою контакту [II-2] («напівсфера полімерного зразка – площина металевого контртіла») під час нормального навантаження на один зразок $N_i=100 \text{ Н}=\text{const}$ на шляху випробувань $S_1=0\dots 2 \text{ км}$ (надграничні питомі навантаження: $p_0 \approx \text{HB}$ (пружна твердість полімерного композиту) та $S_2'=2\dots 22 \text{ км}$ (граничні питомі навантаження p); швидкість ковзання $v=0,33 \text{ м/с}$; температура поверхні металевого контртіла на відстані 1-2 мм від поверхні тертя $T=303 \pm 2 \text{ К}$ (тертя без мащення – у середовищі вологого повітря) [під час випробування флубону-15(20)] та $N_i=40 \text{ Н}=\text{const}$; $S_1=0\dots 2 \text{ км}$; $S_2=2\dots 22 \text{ км}$; $v=0,33 \text{ м/с}$; $T=303 \pm 2 \text{ К}$; без мащення (вологе повітря) [під час випробування флубону-ДМ].

Кореляційні зв'язки між питомими інтенсивностями об'ємного зношування (I_i), коефіцієнтами тертя (μ_i) карбоволокниту, отриманого за ХМА-технологією з політетрафторетилену + 20% карбонізованого за 1123 К гідратцелюлозного волокна, твердістю (HB), вихідною $(\sqrt{m_0})_1$ та утвореною в процесі тертя та зношування $(\sqrt{m_0})_2$ та прирістом шорсткості $(\sqrt{m_0})_i$ поверхні металевого контртіла на основі сталі 45, мідних, алюмінієвих, титанових стопів без та з хромовим, оксидним, цинковим, MoS_2 , TiN – покриттями під час випробувань в режимах надвисоких $[\mu_1, I_1]$ і високих $[\mu_2, I_2]$ питомих навантажень показало, що лише між: вихідною $(\sqrt{m_0})_1$ та утвореною в процесі тертя та зношування $(\sqrt{m_0})_2$ шорсткостями поверхонь; зміною шорсткості (Δ_{2-1}) та шорсткістю $(\sqrt{m_0})_2$, утвореною в процесі тертя та зношування; інтенсивностями об'ємного зношування в режимах надвисоких (I_1) та високих (I_2) питомих навантажень; коефіцієнтом тертя в режимі надвисоких питомих навантажень (μ_1) та вихідною шорсткістю поверхонь $(\sqrt{m_0})_1$, існує тісний лінійний зв'язок, у решти випадків між величинами існує надійний нелінійний зв'язок.

Природа металевих стопів контртіла без покриття впливає на зносостійкість полімерного композиту таким чином (у ряду зносостійкість зростає зліва

направо): Al << Fe < Ti < Ti-Zr < Cu (у режимі високих навантажень). Хромові, цинкові покриття, оксидація поверхні металічного контртіла може приводити до збільшення або зменшення зносостійкості суміжного полімерного композиційного матеріалу, при цьому режим оксидації поверхні (звичайний або за лазерною технологією) значно впливає на зносостійкість композиту. Введення у покриття металевої поверхні контртіла мікрочастинок твердих мастил (MoS₂, TiN) приводить до збільшення зносостійкості полімерного композиційного матеріалу.

Вихідні дані протизносних та антифрикційних властивостей композиту на основі ПТФЕ + 20% карбонового волокна УТМ-8 [флубон-15(20)] під час тертя та зношування по металевих стопах без та з покриттями (контртіла) (табл. В.8).

Пошук кореляційних зв'язків між часовими показниками ефектами післядії за інтенсивностями зношуваннями та коефіцієнтами тертя вихідних та оксидованих поверхонь показали (табл. В.9), що: 1) за критичним коефіцієнтом кореляції ступінь лінійності зв'язку між двома показниками післядії становить: 0,312 ($\alpha=0,05$) і 0,286 ($\alpha=0,01$) для інтенсивностей зношування і 0,085 ($\alpha=0,05$) та 0,078 ($\alpha=0,01$) для коефіцієнтів тертя; 2) за критерієм Стюдента ступінь лінійності становить: 0,0155 ($\alpha=0,05$) та 0,085 ($\alpha=0,01$) для інтенсивностей зношування та 0,041 ($\alpha=0,05$) і 0,022 ($\alpha=0,01$) для коефіцієнтів тертя; 3) за перетворенням Фішера ($z_T \sigma_z$) [$\xi_1(z)$] ступінь лінійності становить: 0,203 ($\alpha=0,05$) і 0,154 ($\alpha=0,01$) для інтенсивностей зношування і 0,054 ($\alpha=0,05$) та 0,041 ($\alpha=0,01$) для коефіцієнтів тертя.

Таким чином між ефектами післядії, як для інтенсивностей зношування, так і коефіцієнтів тертя, між вихідними та оксидованими поверхнями існує сильний нелінійний зв'язок (табл. В.9). Ступінь нелінійності між показниками ефектів післядії для вихідних та оксидованих поверхонь становить: 1) 3,205 і 3,499 для інтенсивностей зношування та 11,789 і 12,868 для коефіцієнтів тертя за критичним коефіцієнтом кореляції; 2) 6,448 і 11,836 для інтенсивностей зношування та 24,590 і 45,139 для коефіцієнтів тертя за критерієм Стюдента; 3) 4,929 і 6,488 для інтенсивностей зношування та 18,578 і 24,454 для коефіцієнтів тертя за перетворенням Фішера (відповідно для $\alpha=0,01$ та $\alpha=0,05$).

Вихідні дані протизносних та антифрикційних властивостей композиту на основі ПТФЕ + 20% карбонового волокна УТМ-8 [флубон-15(20)] під час тертя та зношування по металевих стопах без та з покриттями (контртіла)

Металевий стоп (контртіло)	НВ, МПа	Шорсткість поверхні контртіла $\sqrt{m_0}$, мкм			Питома інтенсивність об'ємного зношування $I_i, \times 10^{-7}$ [мм ³ /(Н·м)]		Коефіцієнт тертя	
		до тертя ($\sqrt{m_0}$) ₁	після тертя ($\sqrt{m_0}$) ₂	зміна Δ_{21}	I ₁	I ₂	μ_1	μ_2
					S ₁ =0- 2 км	S ₂ =2- 22 км	S ₁ =0- 2 км	S ₂ =2- 22 км
Мосяж ЛС 59-1	991	0,439	0,376	-0,063	78,5	12,4	0,25	0,27
Мосяж ЛС 59-1 з хромовим покриттям	925	0,551	0,501	-0,050	126	4,1	0,39	0,66
Алюмінієвий стоп Д-16	1240	2,356	4,549	+2,193	4860	4620	0,66	0,66
Алюмінієвий стоп Д-16 з оксидним покриттям	1275	5,013	3,760	-1,253	273	18,2	0,48	0,52
Алюмінієвий стоп Д-16 з оксидним по- криттям + антифрикційні частинки MoS ₂	1285	2,193	3,296	+1,103	257	16,8	0,66	0,48
Алюмінієвий стоп з хромовим покриттям	1260	0,363	3,760	+3,397	408	112	0,48	0,39
Титановий стоп ВТ 1-00	1720 (3500*)	0,426	0,351	-0,075	110	15,8	0,18	0,28
Титановий стоп ВТ 1-00 з оксидним покриттям	1760 (5600*)	0,664	0,439	-0,225	96	10,3	0,48	0,48
Титановий стоп ВТ 1-00 після лазерного зміцнення	7600 (9300*)	0,501	0,526	+0,025	177	50,7	0,48	0,49
Сталь 45	1890	0,301	0,351	+0,050	179	22,9	0,24	0,25
Сталь 45 з цинко- вим покриттям	2030	0,451	0,614	+0,163	25,6	2,9	0,32	0,48
Титано-цирконієвий стоп РК-20	3300 (3900*)	0,033	0,050	+0,017	65	13,5	0,32	0,38
Титано-цирконієвий стоп РК-20 з оксидним покриттям	2130 (6800*)	0,029	0,056	+0,027	37,2	6,9	0,36	0,35
Титано-цирконієвий стоп РК-20 після лазерного зміцнення	6800 (11000*)	0,376	0,188	-0,188	96	7,1	0,30	0,38
Титано-цирконієвий стоп РК-20 з поверхневим шаром TiN	10050 (11450*)	0,035	0,049	+0,014	32,5	5,2	0,28	0,36

* Мікротвердість Н₁₀₀

Вплив оксидації та лазерного зміцнення поверхні металевих контртіл на інтенсивність зношування та коефіцієнт тертя полімерного композиту флубон-15(20)

Розрахункові статистики та характеристики теоретичних розподілів	Кореляційний зв'язок			
	між інтенсивностями зношування вихідної та оксидованої поверхонь		між коефіцієнтами тертя вихідної та оксидованої поверхонь	
Показник ефекту післядії	$\xi'(I,S) \sim \xi''(I,S)$		$\xi'(\mu,S) \sim \xi''(\mu,S)$	
Рівень значущості	$\alpha=0,05$	$\alpha=0,01$	$\alpha=0,05$	$\alpha=0,01$
1. Вибірковий коефіцієнт кореляції (r_p)	-0,2740	-0,2740	+0,0745	+0,0745
Теоретичний критичний коефіцієнт кореляції ($r_{кр.}$)	0,8783	0,9587	0,8783	0,9587
Ступінь лінійності кореляційного зв'язку за $r_{кр.}$ [$\xi_1(r)$]	0,312	0,286	0,085	0,078
Ступінь нелінійності кореляційного зв'язку за $r_{кр.}$ [$\xi_2(r)$]	3,205	3,499	11,789	12,868
2. Вибіркова статистика Стьюдента (t_p)	-0,4935	-0,4935	0,1294	0,1294
Теоретичне значення критерія Стьюдента (t_T)	3,182	5,841	3,182	5,841
Ступінь лінійності кореляційного зв'язку за t_T [$\xi_1(t)$]	0,155	0,085	0,041	0,022
Ступінь нелінійності кореляційного зв'язку за t_T [$\xi_2(t)$]	6,448	11,836	24,590	45,139
3. Вибіркова статистика перетворення Фішера (z_p)	-0,2812	-0,2812	0,0746	0,0746
Квантиль нормованого нормального розподілу Гаусса (z_T)	1,96	2,58	1,96	2,58
Середнє квадратичне відхилення випадкової величини z (σ_z)	0,07071	0,7071	0,7071	0,7071
Добуток ($z_T \sigma_z$)	1,3859	1,8243	1,3859	1,8243
Ступінь лінійності кореляційного зв'язку за ($z_T \sigma_z$) [$\xi_1(z)$]	0,203	0,154	0,054	0,041
Ступінь нелінійності кореляційного зв'язку за ($z_T \sigma_z$) [$\xi_2(z)$]	4,929	6,488	18,578	24,454

Додаток Д

Вплив природи та властивостей вуглецевих волокон на антифрикційні властивості композитів

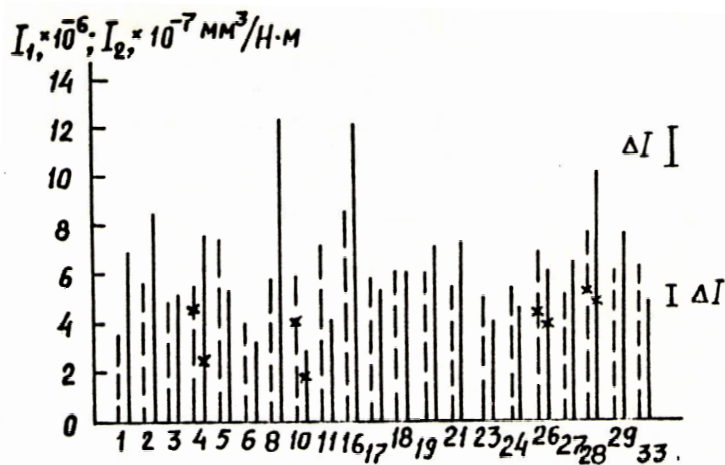


Рис. Д.1. Вплив природи та властивостей вуглецевих волокон композитного матеріалу на основі ПТФЕ+5% ВВ + 15% коксу (позначення – див. у табл. Д.1). Крискована лінія – J_1 (над граничні навантаження); суцільна лінія - J_2 (граничні навантаження).

* ВВ попередньо подрібнені в МРП-1 ($n=7000$ об./хв.)+ДМБ ($n=19000$ об./хв.; $Q=8$ кг/год.; $N=2$

цикла) та змішані з полімерним порошком ПТФе в ДМБ (при таких же параметрах).

Таблиця Д.1

Вплив природи вихідного органічного волокна та властивостей вуглецевого волокна на питому інтенсивність об'ємного зношування зразків композиту на основі ПТФЕ+20% ВВ (отриманих за ХМА-технологією)

№ зразка	Тип ВВ	Вихідне органічне волокно	T_k, K	$J_1, \times 10^{-6}$ [мм ³ /Н·м]	$J_2, \times 10^{-7}$ [мм ³ /Н·м]
1	УТ-4 (н/в)	ГЦ	723	4,23	4,51
2	УТ-4 (в)	ГЦ	723	3,94	2,82
3	Урал ТМ-4	ГЦ	723	38,3	56,20
4	Текарм-1	ГЦ	1123	4,23/3,38	4,90/3,80
5	Повсть (ПАН)	ПАН	2873	13,38	11,55
6	Текарм-2	ГЦ	1123	3,04	2,82
7	УТРП-2	-	-	4,56	6,28
8	ПТУ-2	-	-	27,6	13,80
9	УУТ-2	ГЦ	-	7,61	7,78
10	УТМ-8 (в)	ГЦ	1123	4,23	1,13
11	Повсть «Мілон»	ПАН-ГЦ	2873	10,70	9,97
12	УТМ-8 (н/в)	ГЦ	1123	3,10/1,75*	0,85/0,5*
13	ТГН-Т850	ГЦ	1123	8,73	3,38
14	Хортиця	ГЦ	1123	2,54/1,13*	0,85/0,51*
15	Углен-9	ГЦ	1173	5,92	6,48
16	Урал-Т15	ГЦ	1773	7,89/3,94*	10,70/5,07*
17	Урал-ТР3/2 15	ГЦ	1773	21,40	37,60
18	ТГН-Т1600	ГЦ	1873	10,56	13,58
19	Грален-1	-	-	5,63	4,85
20	Грален-2	-	-	8,17	8,45
21	ДЕА	ПАН	2073	12,85	24,8
22	ВЕН-210	-	2373	5,63	6,85

23	Урал-Т215(Б)	ГЦ	2423	22,30	29,40
24	Урал-Т22р(Б)	ГЦ	2473	13,24	13,80
25	Теграм	-	-	17,75	23,6
26	Урал-Т24	ГЦ	2673	10,70	35,3
27	ТГН-Т2400	ГЦ	2673	12,28	11,83
28	ТГН-2м	ГЦ	2673	9,92/7,32*	9,44/5,92*
29	ЛУ-2	ПАН	2673	4,73	6,56
30	ЛУ-3	ПАН	2673	7,89	7,47
31	ЛУ-4	ПАН	2673	8,73	8,45
32	ВМН-3	ПАН	2673	4,06	5,35
33	ВМН-4	ПАН	2673	6,99/6,0*	11,27/9,41*
34	ВМН-5	ПАН	2673	8,03	12,2
35	Евлан	ПАН	2673	5,41	4,23
36	Кулон	ПАН	2673	6,90	7,94
37	Конкор	ПАН	2673	7,32	8,45
38	Сатурн	ПАН	2673	8,25	7,66
39	Елур	ПАН	2673	4,79	4,93
40	НП-1	НП	1123	3,58	2,54

* (знаменник): ВВ попередньо подрібнені в МРП-1 ($n=7000$ об./хв.)+ДМБ ($n=19000$ об./хв.; $Q=8$ кг/год.; $N=2$ цикла) та змішані з полімерним порошком ПТФе в ДМБ (при таких же параметрах).

Результати, що представлені в табл. Д.1 та на рис. Д.1 показують, що зносостійкість композитів може відрізнятися у 2-5 разів, при цьому спостерігаються такі закономірності: 1) частково-карбонізовані ($T_k=723K$) і карбонізовані ($T_k=1123K$) ВВ на основі ГЦ та НП більш ефективні для зниження зношування при граничних навантаженнях, ніж графітовані за $T_k=2373-2873K$ ВВ на основі ПАН, КПАН-ГЦ, ГЦ; 2) ВВ на основі ГЦ ефективніше за ПАН за близькими T_k ; 3) низькомодульні ВВ ефективніші за високомодульні, але для графітованих волокон підвищення модуля пружності ВВ значно знижує зношування полімерних композитів; 4) попереднє подрібнення ВВ перед змішуванням та змішування композиції в дисмембраторі при $N=2$ циклах значно підвищує зносостійкість композитів і найбільше з ВВ, для яких $T_k=1123-1773K$; 5) «відмивання» частинно-карбонізованих волокон зменшує зношування композитів, а «відмивання» карбонізованих волокон навпаки – збільшує зношування; введення операції «відмивання» ВВ на будь-якій стадії термообробки негативно впливає на зносостійкість композитів, незважаючи на те, що наступна операція (термообробки) проводиться за високої температури; 6) під час термообробки органічних волокон та ВВ зміна

захисного середовища з CH_4 на N_2 негативно впливає на зносостійкість композитів. Як видно з рис. Д.1 заміна частини ВВ на термооброблений порошок коксу певною мірою нівелює відмінності ВВ, при цьому зношування композитів з карбонізованими волокнами збільшується, а з графітованими – зменшується. У табл. Д.2 представлені результати зносостійкості композитних матеріалів на основі ПТФЕ та ВВ без покриття та з покриттями однокомпонентних та двокомпонентних наповнювачів.

Таблиця Д.2

Інтенсивності зношування ПТФЕ, наповненого 20% вуглецевими волокнами із захисним покриттям та суміші вуглецевих або суміші вуглецевих та іншої природи волокон і коксу [схема контакту II-2]; $N_i=100\text{Н}$; $V=0,3\text{м/с}$; $T=323\text{К}$; сталь 45 (НВ 3,9ГПа; $R_{a0}=0,09\text{мкм}$) $S_1(J_1)=2\text{км}$; $S_2(J_2)=20\text{км}$.

Вуглецеве волокно (I)	Покриття поверхні волокна (I)	Волокно (II) або кокс	Інтенсивність зношування ($\times 10^{-7}$) мм ³ /Н·м	
			$S_1(J_1)=2\text{км}$	$S_2(J_2)=20\text{км}$
20% УТМ-8	-	-	42/3*	0,9/0,7*
20% ТГН-2м	-	-	99	9,6
20% ВМН-4	-	-	71	11,3
20% ТМП-3	12% ПВ	-	50	8,1
20% ТКК-1	0,3% SiC	-	444	106
20% ТКЦ-1	2% ZrC	-	495	120
20% ВМН-4Ф	10% F	-	62	33
20% УТМ-8М	52% [Cu ⁰ +Cu ₂ O](мф)	-	75	1,6
20% УТМ-8М	80% [Cu ⁰ +Cu ₂ O](ц) + [Cu ⁰ +Cu ₂ O](мф)	-	32	0,5
15% УТМ-8	-	5% ВМН-4	36	2,3
10% УТМ-8	-	10% ВМН-4	42	3,6
15% УТМ-8	-	5% ЛУ-2	34	1,2
15% УТМ-8	-	5% грален-1	46	2,1
10% УТМ-8	-	10% грален-1	50	3,2
10% УТМ-8	-	10% СВ	101	7,1
10% УТМ-8	-	10% Б ₃ В	115	10,6
10% УТМ-8	-	10% КрВ	122	12,4
10% УТМ-8	-	10% НК-КТiO ₄ (l=5мкм)	93	14,6
10% УТМ-8	-	10% НК-КТiO ₄ (l=500мкм)	158	14,3
5% ТМП-3	12% ПВ	15% кокс	52	9,7
5% ТКК-1	0,3% SiC	15% кокс	62	5,9
5% ТКЦ-1	2% ZrC	15% кокс	64	6,1
5% ВМН-4Ф	10% F	15% УТМ-8	53	2,1

*після дисмембратора: $N=2$; $Q=8\text{кг/год.}$; $n=19000\text{ об./хв.}$;

СВ – скловолокно; Б₃В – базальтове волокно; КрВ – кремнеземне волокно; НК-КТiO₄ – голкові кристали калій титанату.

Додаток Е

Інтеркаляція графіту і графітових волокон FeCl_3 без покриття або з мідним покриттям за (мф) або (ц) технологіями здійснювали відомим методом. Для досліджень розробили такі мастильні композиції у вигляді паст (табл. Е.1).

Таблиця Е.1

Досліджені мастильні композиції у вигляді паст

Інградієнт паст	% вмісту інградієнтів в композиції			
	1	2	3	4
1. Мінеральна олива або синтетична рідина (основа паст)	78,2	61,45	44,7	82,0
2. Олеїнова кислота	0,30	0,55	0,80	1,0
3. Гліцерин	3,5	7,0	10,5	–
4. Органоаеросил (аеросил А–300, модифікований бутиловим спиртом)	0,5	2,5	4,5	5,0*
5. Олеат калію	5,5	10,0	14,5	–
6. Порошок інтеркальованої сполуки графіту FeCl_3 :				
а) $\text{C}_x(\text{FeCl}_3)$, або	12,0	18,5	25,0	12,0
б) $\text{C}_x(\text{FeCl}_3)\text{Cu}(\Phi):\text{C}_x(\text{FeCl}_3)+\text{Cu}^0-\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}$ (мідне покриття за формальдегідною технологією), або	12,0 (55%)	18,5 (90%)	25,0 (125%)	12,0 (75%)
в) $\text{C}_x(\text{FeCl}_3)\text{Cu}(\text{Zn}):$ $\text{C}_x(\text{FeCl}_3)+\text{Cu}^0+\text{Cu}_2\text{O}$ (мідне покриття за цинковою технологією)	12,0 (57%)	18,5 (88%)	25,0 (127%)	12,0 (75%)

* аеросил А–300

Випробування на навантажувальну здатність та зношування приводили на чотирикульовій машині тертя в точковому контакті [кульки діаметром 12,7 мм зі сталі ШХ-15 (HRC 60-65)]. *Випробування на навантажувальну здатність* плівок мастил на поверхні сталі ШХ-15 здійснювали під час 660 та 1490 об./хв. (частота обертання $f=11\text{ c}^{-1}$, $24,83\text{ c}^{-1}$ відповідно протягом 15 і 60 с на одному ступені). Навантаження p змінювали ступенями від 100-200 Н до $p < p_{\text{кр.}}$ та $p > p_{\text{кр.}}$, а в ділянці $p = p_{\text{кр.}}$ – через 10-25 Н. *Випробування на зношування кульок із сталі ШХ-15* при наявності на їх поверхнях плівок мастил проводили за нормальним навантаженням $p_i=82-163,4\text{ Н}$ при $f=24,5\text{ c}^{-1}$ (за $\tau=4$ год.) та $f=11\text{ c}^{-1}$ (за $\tau=1$ год.) відповідно. Результати дослідів приведені в табл. Е.2

**Антифрикційні властивості мастил з розробленими графітовими
наповнювачами**

Наповнювач	Критичне навантаження на 1 кулю, $p_{кр}, Н$				Діаметр плями зносу, мм			
	$\tau=60 с$ $f=24,83 с^{-1}$	$\tau=15 с; f=11 с^{-1}$			$p_i=82 Н$ $f=24,83 с^{-1}$ $\tau=4 год.$	$p_i=164 Н; f=11 с^{-1}; \tau=1 год.$		
Масильна основа	–	–	$C_x(FeCl_3)$	$C_x(FeCl_3)Cu$	–	–	$C_x(FeCl_3)$	$C_x(FeCl_3)Cu$
СМП–5	510	760	–	–	0,65	0,63	–	–
Гліцерин	275	394	1330	1640	0,65	0,64	0,87	0,93
Orites– 210DS	447	738	780	820	0,64	0,63	0,68	0,74
Anderol–500	242	328	>2860	1230	1,00	0,74	0,77	1,04
ПЕФ–180	1150	1800	3590	1690	0,54	0,48	0,73	0,77
ВНИИ НП– 282	1230	1820	3620	1720	0,60	0,63	0,67	0,71

Дослідження антифрикційних властивостей мастила ПЕФ–180 і масильних композицій на його основі показали (табл. Е.2), що при введенні 12% $C_x(FeCl_3)$ (паста №4, табл. Е.2) критичне навантаження зростає у 2 рази, але при цьому дещо збільшується пляма зносу. Це свідчить про те, що $C_x(FeCl_3)$ у складі ПЕФ–180 є ефективною присадкою проти заїдання, але не є протизносною присадкою. Оміднення інтеркальованої сполуки графіту $FeCl_3$ [$C_x(FeCl_3)Cu$] не впливає суттєво на антифрикційні властивості пластичного мастила ВНИИ НП–282 на основі перфторполіетеру.

Найбільший ефект проти заїдання проявляється при введенні 12% $C_x(FeCl_3)$ в етер двоосновної кислоти Anderol–500 і гліцерол: критичне навантаження зростає більше, ніж у 8,7 і 3,4 рази відповідно (табл. Е.2). Оміднення інтеркальованої сполуки графіту $FeCl_3$ підсилює ефект проти заїдання в мастилах на основі Anderol–500 і гліцеролу: критичне навантаження зростає у 3,8 і 4,2 рази відповідно, зношування при цьому дещо збільшується (табл. Е.2 – ПЕФ–180; 2 – ВНИИ НП–282; 3 – ВНИИ НП–282 + 12% інтеркальованої сполуки графіту $FeCl_3$, покритої 75% міді $C_x(FeCl_3)Cu(Zn)$; 4 – ПЕФ–180 + 12% $C_x(FeCl_3)Cu(\Phi)$ + 5% аеросилу А-300 + 1% олеїнової кислоти; 5 – ПЕФ–180 + 12% $C_x(FeCl_3)$ + 5% аеросилу А-300 + 1% олеїнової кислоти. Дослідження антифрикційних властивостей пластичного мастила порівняння

СМП–5, яка містить порошок міді Cu^0 , показали, що воно має значно гірші протизаїдальні властивості, ніж мастила з інтеркальованими присадками $\text{C}_x(\text{FeCl}_3)$ та $\text{C}_x(\text{FeCl}_3)\text{Cu}$ (рис. Е.2).

Таким чином вказані позитивні результати досягаються не тільки за рахунок отриманої плівки в контакті, але і самого порошка наповнювача. За рахунок своєї пластичності, малих зсувних, розривних напружень плівка надає контакту більшу фактичну площу. Частинки наповнювача своєю присутністю також збільшують фактичну площу контакту, а після попадання в контакт, вони в певній мірі амортизують динамічну силу взаємодії мікроставів. Ступінь інтеркаляції сполуки графіту FeCl_3 не впливає на навантажувальну здатність плівок з мастильних композицій на основі мінеральних олив та синтетичних рідин, утворених на поверхнях сталі у високонавантаженому точечному контакті. Величини швидкостей ковзання та часу випробувань у сукупності значно впливають на навантаження заїдання, а додатково ще й величини навантаження визначають знос металу під час тертя та зношування в точечному високонавантаженому контакті, на якому формуються мастильні плівки з композицій синтетичних та мінеральних олив та присадок $\text{C}_x(\text{FeCl}_3)$ та $\text{C}_x(\text{FeCl}_3)\text{Cu}$. Природа рідкої мастильної основи та склад мастильних паст, поруч з іншими факторами визначають вплив присадок $\text{C}_x(\text{FeCl}_3)$ та $\text{C}_x(\text{FeCl}_3)\text{Cu}$ на антифрикційні властивості: при введенні $\text{C}_x(\text{FeCl}_3)$ найбільший ефект спостерігається для перфтор поліетерів, пластичних мастил на їх основі та етеру органічної двоосновної кислоти, а $\text{C}_x(\text{FeCl}_3)\text{Cu}$ – для гліцеролу (остання присадка завдяки гліцерину забезпечує ефект вибіркового переносу міді в металевому контакті). При створенні високоефективних пластичних мастил на основі гліцеролу, полігліколевих і вуглеводневих рідин доцільно вводити до їх складу присадки інтеркальованих сполук графіту FeCl_3 , $\text{C}_x(\text{FeCl}_3)$ та $\text{C}_x(\text{FeCl}_3)\text{Cu}$, які виявляють значний ефект проти заїдання.

Додаток Ж

Лабораторні випробування оптимізованих полімерних композитів

Досліджена зносостійкість композитних полімерних матеріалів на основі політетрафторетилену (ПТФЕ) здійснено для матеріалів флубон - 15(20) і флубон - 15МВ порівняно з базовим матеріалом САМ. Випробування на зносостійкість проведені на установці ХТІ-72. Схема випробувань [III-3] «конус-площина». Полімерні зразки були виготовлені діаметром $10 \pm 0,05$ мм і висотою $15 \pm 0,1$ мм з кінцевим конусом з кутом $60 \dots^\circ$. Розміри трьох зразків по висоті були підібрані з точністю $\pm 0,02$ мм. Зразки встановлювали в гнізда насадки знімної головки, які були рівномірно розміщені по діаметру 28,6 мм через $120 \pm 10^\circ$. Контртіло було виготовлено із сталі 45 (НВ 4520 ± 20 МПа; $R_{a_0} = 0,20 \pm 0,02$ мкм) у вигляді тіла діаметром $60 \pm 0,5$ мм і висотою $35 \pm 0,5$ мм з порожниною, через яку протікала вода для охолодження поверхні тертя. Температура поверхні контртіла, що визначалася термопарою ХК на відстані $2 \pm 0,5$ мм від поверхні, була в межах 323 К. Швидкість ковзання 0,45 м/с. Нормальне навантаження на один зразок $N_i = 70$ Н. Начальне питоме навантаження $P_0 \approx$ НВ полімерного зразка, що відповідало діаметру пружної деформації d_0 . Шлях тертя $S = 15,8$ км. На оптичному мікроскопі вимірювали діаметри плями зносу зразка d_i для шляху тертя $S_i = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,8; 2,8; 3,8; 5,8; 7,8; 9,8; 12,8; 15,8$ км. Результати представлені у вигляді залежності логарифму питомого об'ємного зносу [де $J_i = \Delta V_i / N_i$, (ΔV_i у мм^3 , N_i у Н)] від шляху тертя S (км). За результатами цього експерименту розраховували чинник зношування (інтенсивність питомого об'ємного зношування) для шляху тертя $\Delta S_1 = 0 \dots 1,8$ км і $\Delta S_2 = 1,8 - 15,8$ км:

$$J_1 = \frac{\Delta V_{1i}}{N_i \cdot \Delta S_1}; \quad (\text{Ж.1})$$

$$J_2 = \frac{\Delta V_{2i}}{N_i \cdot \Delta S_2}, \quad (\text{Ж.2})$$

де ΔV_{1i} – зміна об'єму і-зразка на проміжку шляху тертя від 0 до 1,8 км (нелінійна залежність зношування від шляху тертя);

ΔV_{2i} - зміна об'єму і-зразка на проміжку шляху тертя від 1,8 до 15,8 км (лінійна залежність зношування від шляху тертя).

Результати дослідження зносостійкості матеріалів на основі ПТФЕ: САМ, флубон -15МВ (15% КВ УТМВ-8 з покриттям $[\text{Cu}^0 + \text{Cu}_2\text{O}]$ (ц)) та флубон - 15(20) (20% КВ УТМ-8 без покриття) (рис. Ж.1). За сумарною зносостійкістю флубон-15(20) у 8,06, а матеріал з 15% цих же волокон, за цією ж технологією покритих міддю (флубон – 15МВ),- у 4,45 рази переважають базовий матеріал САМ.

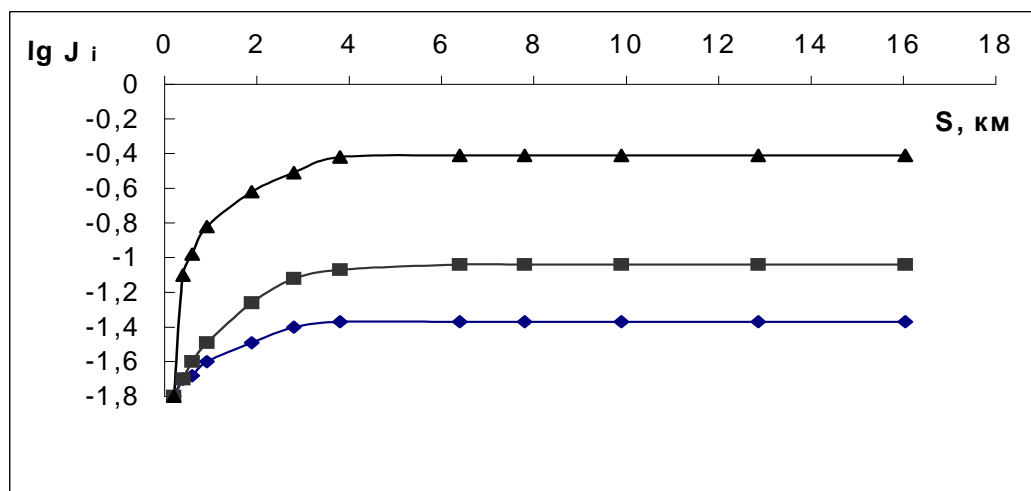


Рис. Ж.1. - Залежність логарифма питомого зносу від шляху тертя для матеріалів: \blacktriangle - САМ; \blacksquare - флубон – 15МВ; \blacklozenge - флубон 15(20).

Так як випробування проведені під час змінних критичних навантажень від $P_0 \approx \text{НВ} = 50\text{-}60$ МПа до $P_{2к} = 5,49$ (САМ); 14,85 (флубон – 15МВ); 22,06 (флубон – 15(20)) МПа, то кінцеві питомі навантаження можуть служити ще одним показником ефективності матеріалів: флубон – 15(20) спроможній у 4,02 рази, а флубон – 15МВ – у 2,75 рази нести більше навантаження при мінімальному зносі, ніж САМ. Крім того, ці ж умови випробувань дозволяють розділити шлях тертя на дві ділянки(рис. Ж.1):

1 – $S_1 = 0 \dots 1,8$ км (нелінійна залежність зносу від шляху тертя), коли питоме навантаження змінюється від $P_0 \approx 50\text{-}60$ МПа до $P_{1к} = 6,24$ МПа (САМ); 15,35 МПа (флубон – 15МВ); 23,45 МПа (флубон – 15 (20));

2 – $S_2 = 1,8 \dots 15,8$ км (лінійна залежність зносу від шляху тертя), коли питоме навантаження змінюється від $P_{20} = 6,24$ до $P_{2к} = 5,49$ МПа (САМ); від $P_{20} = 15,35$ до $P_{2к} = 14,85$ МПа (флубон – 15МВ) та від $P_{20} = 23,45$ до $P_{2к} = 22,06$ МПа

(флубон - 15(20)). Для цих двох ділянок інтенсивність об'ємного зношування становить: $J_1 = 9,72 \cdot 10^{-5}$, $J_2 = 2,65 \cdot 10^{-6}$ мм³/(Н·м) при середньому питомому навантаженні $\bar{P}_2 = 5,865$ МПа для САМ; $J_1 = 2,52 \cdot 10^{-5}$, $J_2 = 1,64 \cdot 10^{-7}$ мм³/(Н·м) при $\bar{P}_2 = 15,1$ МПа для флубона – 15МВ; $J_1 = 1,33 \cdot 10^{-5}$, $J_2 = 1,63 \cdot 10^{-7}$ мм³/(Н·м) при $\bar{P}_2 = 22,755$ МПа для флубона- 15(20), тобто за цим показником новий матеріал флубон у 3,86-7,31 рази переважає базовий матеріал у нелінійній ділянці залежності зносу від шляху тертя та у 16,16-16,26 рази у лінійній ділянці залежності зносу від шляху тертя (в останній ділянці зносостійкість флубон – 15(20) і флубон – 15МВ однакова) за схемою випробувань [III-3].

Додаток 3

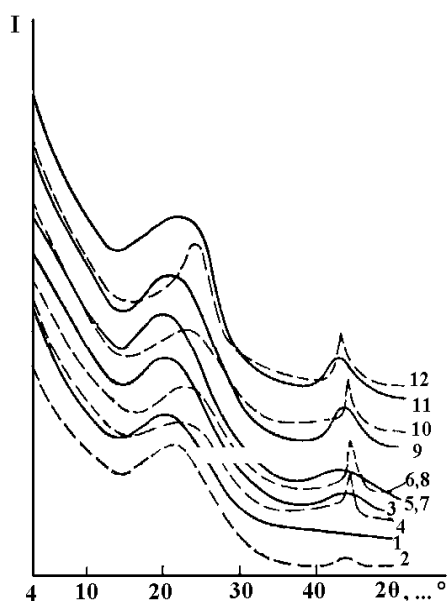


Рис. 3.1. Дифрактограми карбонізованих ГЦ-волокон вуглецевих волокон ТГН-Т з кінцевою температурою термообробки (T_k): 1, 2 – 1123 К; 3, 4 – 1473 К; 5, 6 – 1623 К; 7, 8 – 1873 К; 9, 10 – 2273 К; 11, 12 – 2573 К (суцільні лінії – вихідні волокна після 3,6 хв. подрібнення в МРП-1 (7000 об./хв.); крисковані лінії – те ж саме, після 200 год. механічної активації (подрібнення) у КМ; I – інтенсивність; θ – кут відбивання).

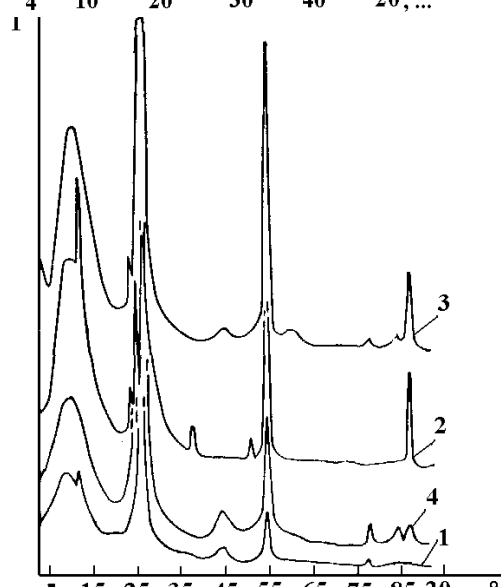


Рис. 3.2. Дифрактограми кристалічного ливарного графіту ГЛ-1 (КЛЗ) (1, 2) та колоїдного графіту С-1 (3, 4) до (2, 3) і після (1, 4) 200 год. механічної активації (подрібнення) у КМ.

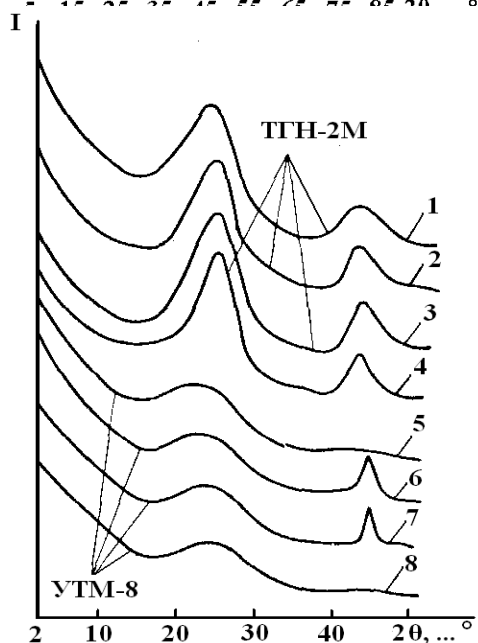


Рис. 3.3. Дифрактограми графітованого ГЦ-волокна за 2673 К (вуглецеве волокно ТГН-2М) (1-4) та карбонізованого ГЦ-волокна за 1123 К (вуглецеве волокно УТМ-8) (5-8): 1, 5 – вихідне волокно після подрібнення 11 хв. в дробарці МРП-1 (7000 об./хв.); 2, 6 – волокно (1, 5) + 350 год. механічної активації у КМ; 3, 7 – волокно (2, 6) + ізотермічний відпал за 473 К протягом 12 год.; 4, 8 – волокно (2, 6) + динамічний відпал від 273 до 813 К зі швидкістю 0,025-0,04 К/с.

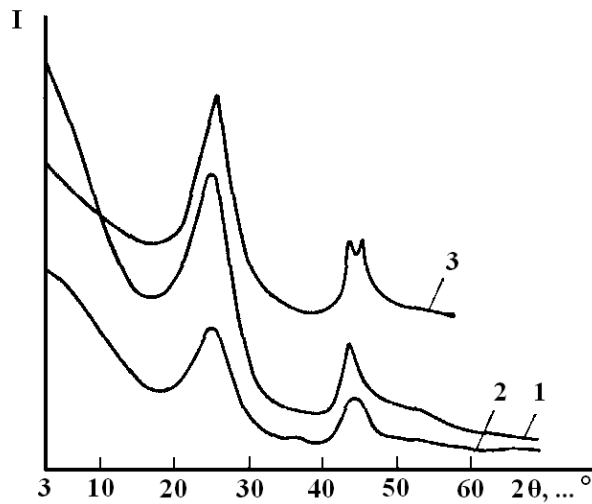


Рис. 3.4. Дифрактограми графітованого ГЦ-волокна за 2673 К вуглецевого волокна ТГН-2м: 1 – вихідне волокно після подрібнення 3,3 хв. у дробарці МРП-1 (7000 об./хв.); 2 – волокно (1) + 200 год. механічної активації у КМ; 3 – волокно (1) + 1050 год. механічної активації у КМ.

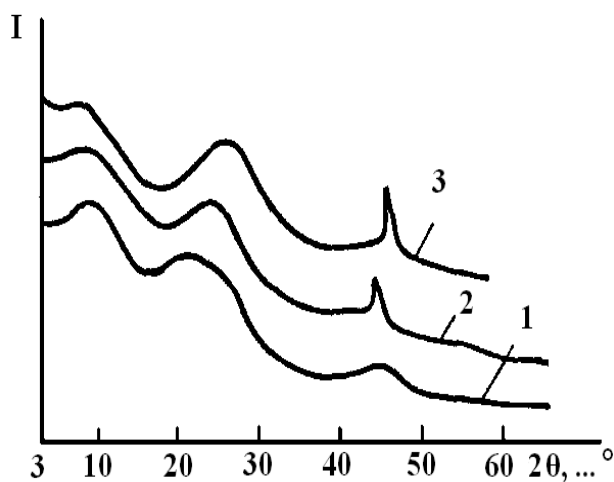


Рис. 3.5. Дифрактограми карбонізованого ГЦ-волокна за 1123 К вуглецевого волокна УТМ-8: 1 – вихідне волокно після подрібнення 3,3 хв. у дробарці МРП-1; 2 – волокно (1) + 200 год. механічної активації у КМ; 3 – волокно (1) + 1050 год. механічної активації у КМ.

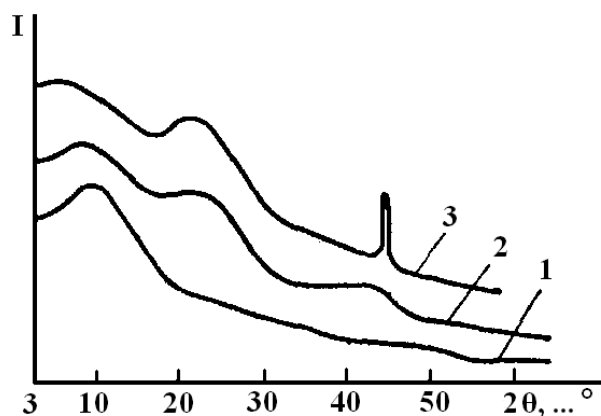
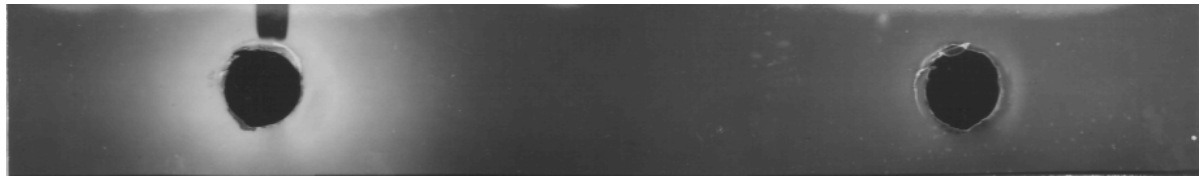
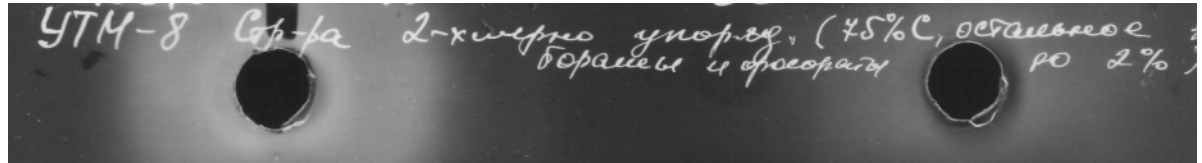


Рис. 3.6. Дифрактограми частково-карбонізованого за 723 К ГЦ-волокна вуглецевого волокна УТ-4: 1 – вихідне волокно після подрібнення 5хв. у дробарці МРП-1 (7000 об./хв.); 2 – волокно (1) + 200 год. механічної активації у КМ; 3 – волокно (1) + 1050 год. механічної активації у КМ.

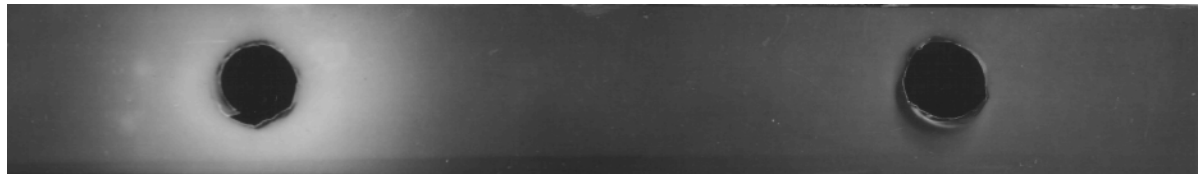
Додаток К



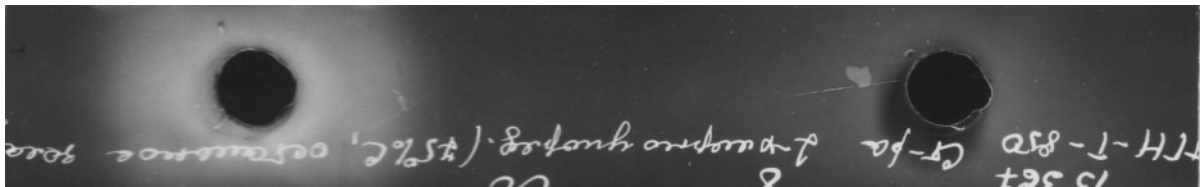
а



б



в



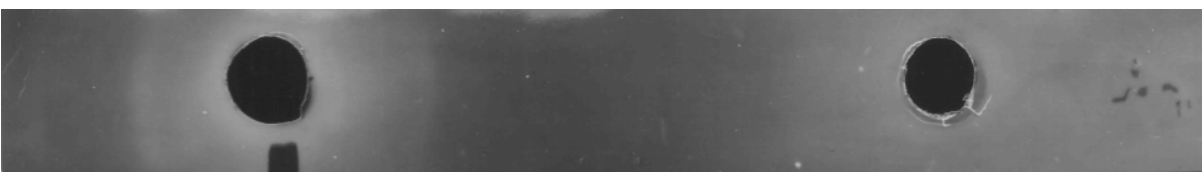
г



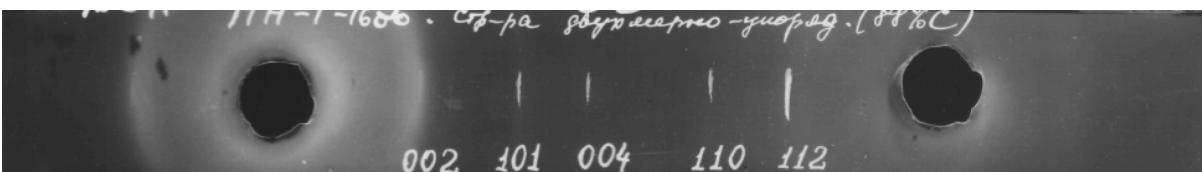
д



е



ж



з



и

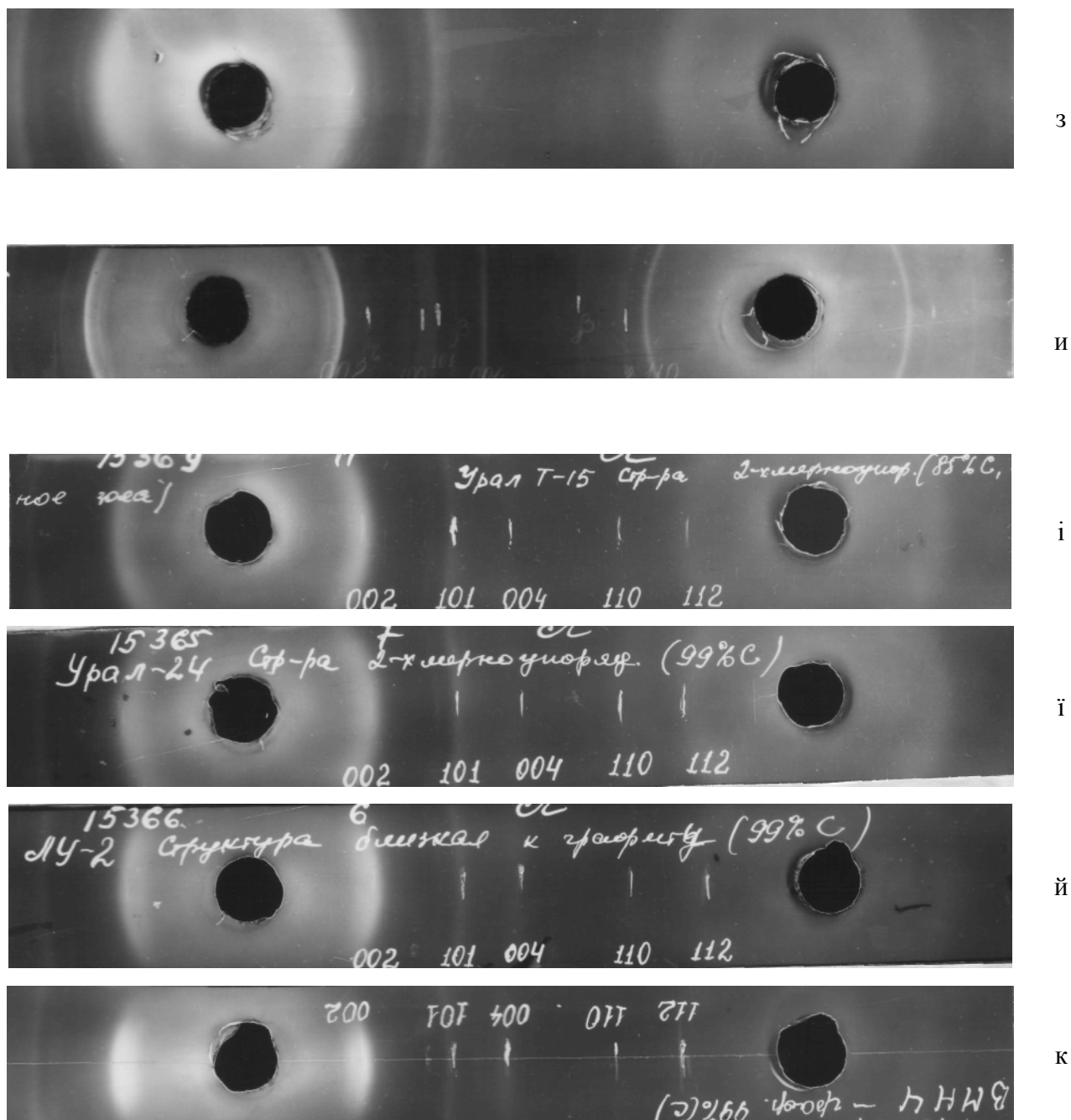
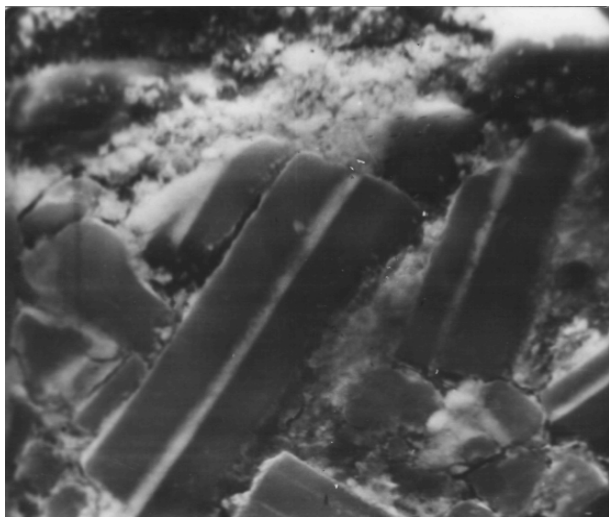
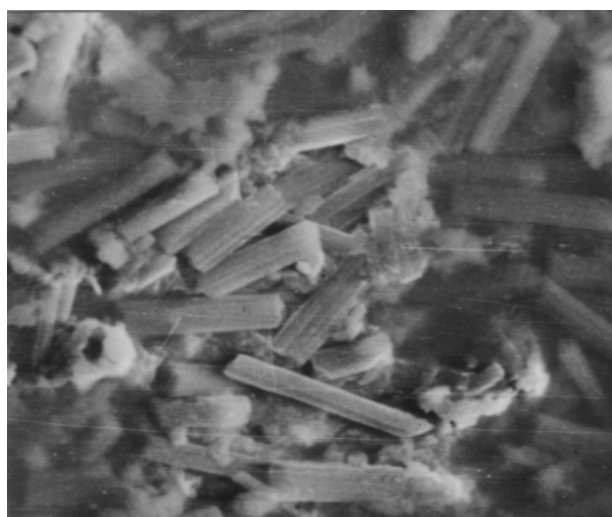


Рис. К. 1. Рентгенограми вуглецевого волокна УТМ-8 (ГЦ; LM; $T_k = 1123$ К) (а, б), ТГН-Т-850 (ГЦ; LM; $T_k = 1120$ К) (в, г), ТГН-Т-1353 (ГЦ; LM; $T_k = 1620$ К) (г, д), ТГН-Т-1600 (ГЦ; LM; $T_k = 1873$ К) (е, є), ТГН-2м (ГЦ; LM; $T_k = 2673$ К) (ж, з), повсть «Мтілон» (СПАН-ГЦ; LT; $T_k = 2873$ К) (и), Урал Т-15 (ГЦ; МТ; $T_k = 1773$ К) (і), Урал Т-24 (ГЦ; МТ; $T_k = 2673$ К) (ї), ЛУ-2 (ПАН; НТ; 2673 К) (й), ВМН-4 (ПАН; НМ; 2673 К) (к) до (а,в,г,е,ж) після (б,г,д,є,з,и,і,ї,й,к) подрібнення 6 хв. в МРП-1 + 200 год. у кульовому млинку.

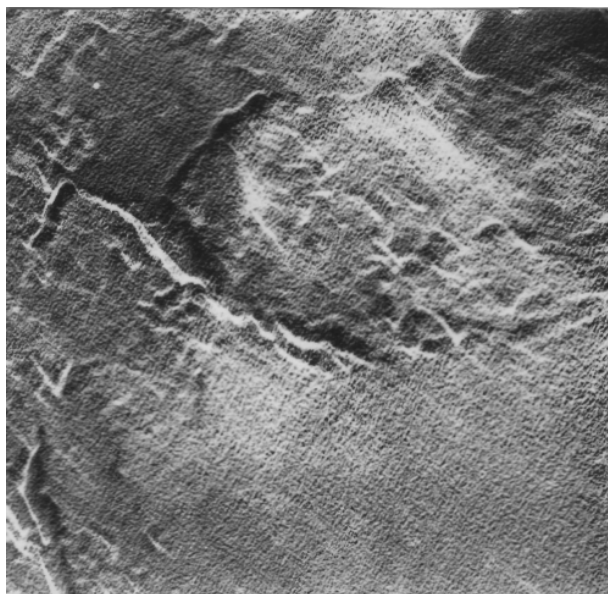


а

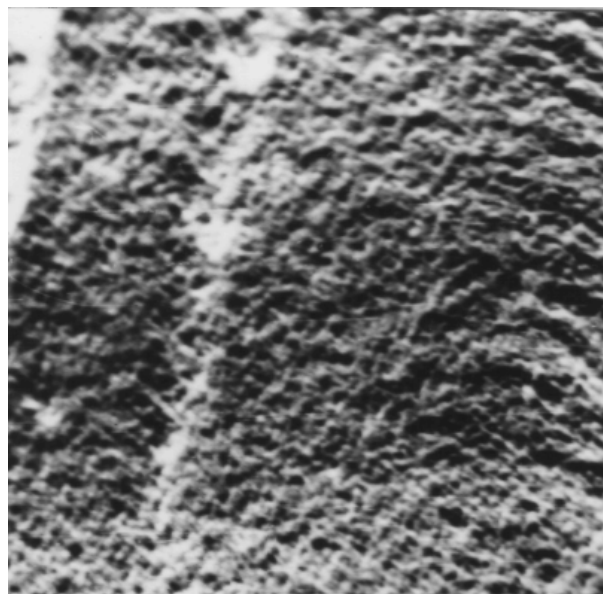


б

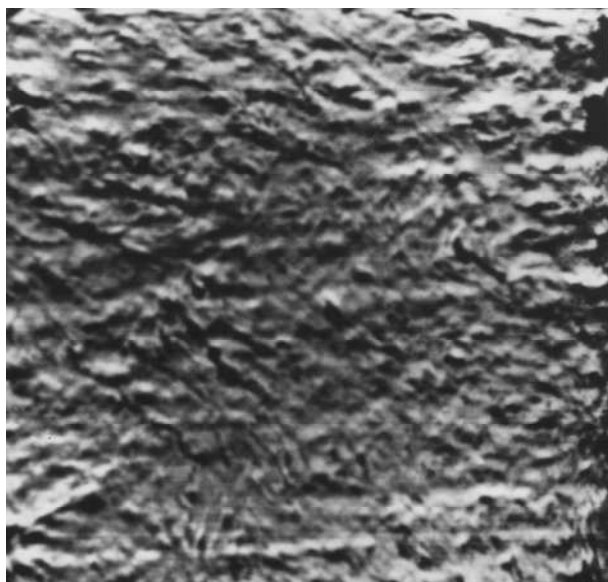
Рис. К. 2. Електронні мікрофотографії поверхонь тертя зразків композиту на основі ПТФЕ + 20% ВВ УТМ-8, отриманого за ХМА-технологією: а – х2450; б – х500.



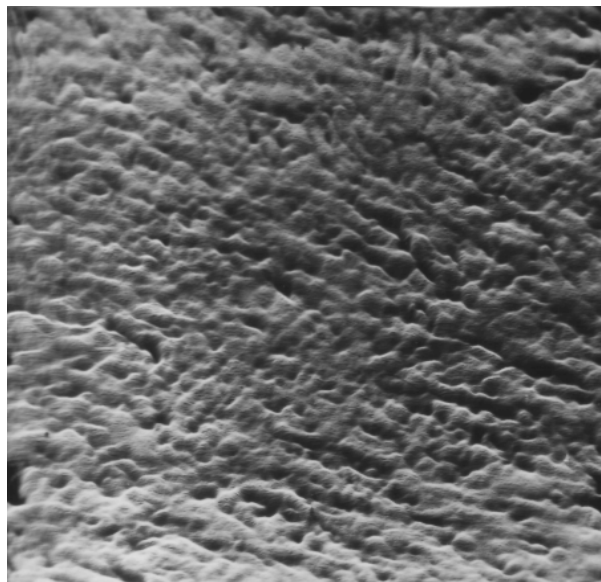
а



б



в



г

Рис. К. 3. Електронні мікрофотографії поверхонь вихідного карбонізованого волокна УТМ-8 (а) та поверхонь цього ж волокна, мідненого за: модифікованою формальдегідною технологією (б), цинковою технологією (в), на підкладці $[\text{Ni}^0+\text{P}]$ (г).