

Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис

Явище удосконалення турбостратної структури вуглецевих волокон під час динамічного контакту поверхонь твердих тіл

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна
Тел. (0342) 77.64.15; (096) 813.93.53, e-mail: orijant@gmail.com

Досліджено вплив хемо-механічної активації дисперсних вуглецевих волокон на їх турбостратну та квазікристалічну структуру в умовах модельного фрикційного контакту. Показано, що зміни параметрів структури активованих вуглецевих волокон залежать від температури кінцевої термообробки та технології отримання волокон, а також від часу механічного впливу.

Ключові слова: вуглецевий волокнистий матеріал, вуглецеві волокна, хемо-механічна активація, фрикційний контакт, кульовий млинок, температура термообробки, час подрібнення.

Стаття постуила до редакції 15.11.2015; прийнята до друку 15.12.2015.

Вступ

Світ природніх та штучних матеріалів, які містять вуглець, різноманітний: це різного роду карбонізати полімерів та інших органічних речовин, нафтові, кам'яновугільні та полімерів кокси, вугілля, графіти, згури (сопухи), фулерени тощо [1-5]. Структура таких матеріалів або аморфна, або частинно кристалічна, квазікристалічна, правдиво кристалічна (тривимірноупорядкована), або змішана [1-7].

Серед цих матеріалів чільне місце займають вуглецеві (карбовні) волокна (ВВ) на основі вихідних природніх або органічних волокон з двовимірноупорядкованою (турбостратною) структурою [6-9]. Вуглецеві волокнисті матеріали (ВВМ) та вуглецеві волокна класифікують так [6]:

1. За текстильною (тканною і нетканною) формою розрізняють: нитки, ленти, жмути, шнури, волокна, тканини, бинди, стрічки, штапель, тасьма, трикотаж, повсть, пряжа, фетр, папір, картон, мати, тканні рівниці тощо [10-12].

2. За вихідною сировиною органічних волокон: гідратцелюлозні (ГЦ), поліакрилонітрильні (ПАН), кополімерні ГЦ + ПАН, ПВХ, ПВС, нафтового або кам'яновугільного пеків, ФФС, ФФС + ЕС тощо.

3. За кінцевою температурою термообробки (T_k): частинно-карбонізовані ($T_k=473-923$ К); карбонізовані ($T_k=1073-2073$ К) із вмістом вуглецю 90-98%; квазіграфітовані ($T_k=2123-2573$ К); графітовані ($T_k=2623-3473$ К) із вмістом вуглецю 98-99,9%. Межою між карбонізованими та графітованими волокнами прийнята температура $T_k=2073-2173$ К, за якою

спостерігаються перші чіткі ознаки графітаїї: тривимірноупорядкована мікрофібрилярна структура.

4. За вмістом Карбону: тип 1 (до 90%); тип 2 (90-98%); тип 3 (вище 98%) [13].

5. За механічними властивостями [10, 13-15]:

а) за міцністю під час розтягу: низькоміцні ЛТ ($\sigma < 0,5$ ГПа; $E = 4-60$ ГПа, де σ – міцність під час розриву; E – модуль пружності під час розриву); середньої міцності МТ ($\sigma = 0,5-1,5$ ГПа; $E = 30-240$ ГПа); високої міцності НТ ($\sigma > 2,35$ ГПа; $E = 190-280$ ГПа);

б) за модулем пружності під час розтягу: низькомодульні ЛМ ($E = 30-140$ ГПа; $\sigma = 0,4-1,2$ ГПа); високомодульні, особливоміцні, які, у свою чергу, розділяються на високомодульні НМ (типу I) ($E = 300-850$ ГПа; $\sigma = 1,2-2,5$ ГПа); середньомодульні ММ (типу А) ($E = 230-300$ ГПа); високоміцні (типу II) ($E = 190-280$ ГПа; $\sigma = 2,35-6,91$ ГПа); високомодульні високоміцні НМНТ (типу III) ($E \geq 300$ ГПа; $\sigma \geq 2,35$ ГПа).

6. За формою поперечного перерізу: кругла та бібна форма характерна для ВВ на основі ПАН, а колова зі зрізаною крайкою – на основі ГЦ. Розрізняють: «гомогенну» структурну шарувату форму, пов'язану з технологією отримання ВВ і природою вихідних волокон, та «гетерогенну» шарувату форму поперечного перерізу у вигляді покриття вуглецевих волокон металами, піровуглецем, пірографітом, нітридами бору, вольфраму, алюмінію, карбідами вольфраму або кальцію, сполуками вкорінення $FeCl_2$, $FeCl_3$, CrO_3 , $MoCl_5$ тощо, сполуками фторування,

оксидати або змішаними багатошаровими покриттями [2, 16].

7. За призначенням: виходячи із механічних та спеціальних властивостей ВВМ розділяють на: конструкційні (загального призначення) і для армування полімерної, керамічної та металічної матриць, теплозахисні, електротехнічні, сорбційні тощо. Ретельно досліджено механічні [8, 14, 16, 19, 20, 22, 24, 30, 33-37, 41-43, 47], теплофізичні [7, 13, 14, 24, 26, 27, 31, 32, 35, 39, 40, 44, 46, 47, 48], поверхневі [13, 17, 21, 25, 27, 37, 45, 47, 49], електрофізичні та електрохімічні [8, 18, 19, 24, 37], втомні [18, 19, 23, 29, 38, 48], термостійкісні [14, 18, 23, 31] та хемостійкісні [23, 27] тощо властивості ВВМ і ВВ.

Відносно трибологічних властивостей відоме лише дослідження пар тертя ВВ – ВВ, ВВ – волокно із сталі, ВВ – кварцеве волокно, ВВ – скловолокно (СВ), ВВ – мідне волокно, ВВ – волокно з аліфатичного поліаміду за нормальних навантажень $N=10^{-5}$ Н, при цьому знайдено, що коефіцієнт статичного тертя змінюється від 0,20 до 0,50, а динамічного тертя – від 0,05 до 0,45 [50]. Виявлено також, що для пари тертя ВВ – ВВ [високомодульне графітоване (за $T_k=2773$ К) волокно] сила тертя змінюється від $1 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ Н під час зміни нормального навантаження від $1 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ Н [50]. У [51] приведені дані, що коефіцієнти тертя пар ВВ – ВВ та СВ – СВ дорівнюють 0,25 і 0,80

відповідно. Досліджень зміни структурних параметрів ВВ під час тертя не виявлено.

Мета роботи полягала у дослідженні змін структурних параметрів ВВ, підданих хемо-механічній активації, від ТТО та часу механічної дії в модельному динамічному контакті твердих поверхонь сталі ШХ-15 – сталь 45.

I. Матеріали та методи досліджень

1.1. Матеріали досліджень. Процес отримання вуглецевих волокнистих матеріалів (ВВМ) із вихідних гідратцелюлозних (ГЦ) волокнистих матеріалів (ВМ) складається з таких стадій: 1) обробка антипіренами – В, Р-сполуками вихідних органічних волокон; 2) частинна карбонізація за $T_k=723$ К; 3) карбонізація за $T_k=1123-2023$ К; 4) квазіграфітація за $T_k=2073-2223$ К; 5) графітація за $T_k=2273-2673$ К; 6) додаткова обробка готових виробів ВВМ В, Р-сполуками (модифіковане ВВ) (де T_k – температура кінцевої термообробки ВВМ) в інертному середовищі CH_4 або N_2 шляхом протягування вихідної, а згодом вуглецевої тканини, через піч «Таммана» зі швидкістю 10-150 м за год. Час проведення частинної карбонізації, карбонізації, квазіграфітації та графітації коливається від декількох секунд до 2,5 год. Одержували ВВМ

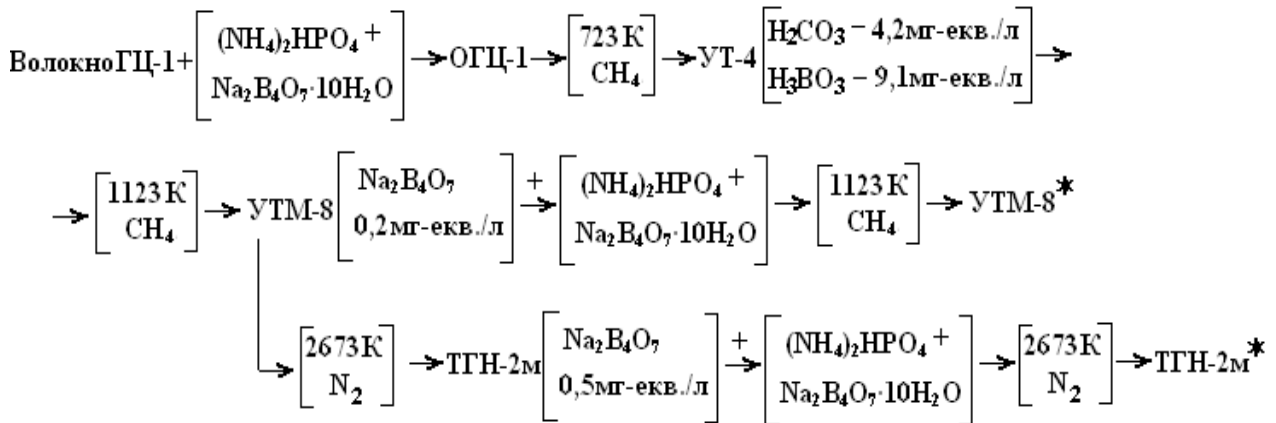


Fig. 1. The first technological scheme for getting a carbon fabrics from cellulose hydrate fibrous materials.

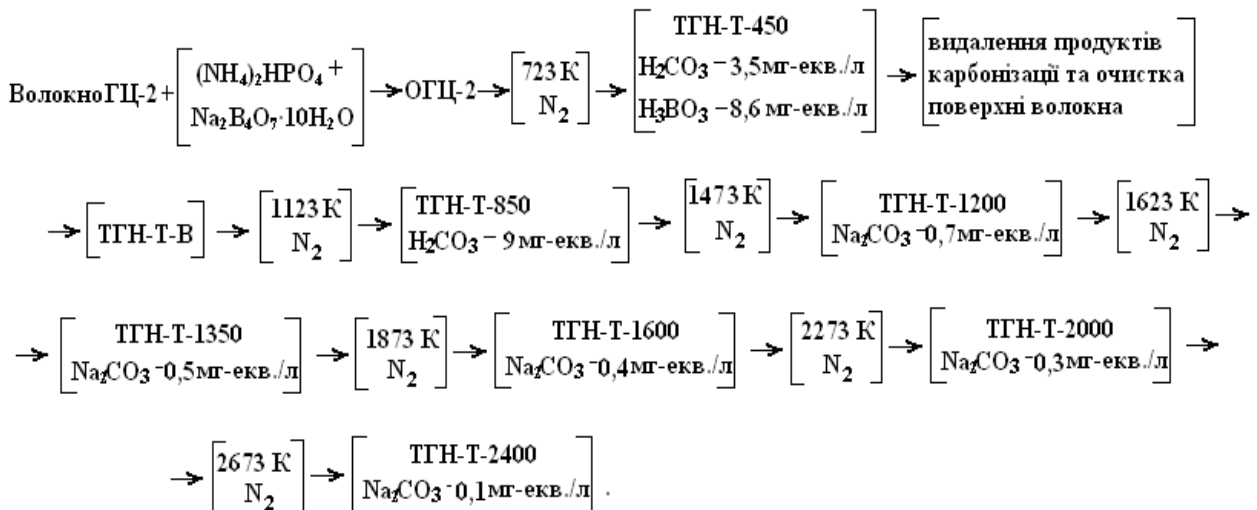


Fig. 2. The second technological scheme for getting a carbon fabrics from cellulose hydrate fibrous materials.

для досліджень із ГЦ-волокнистих матеріалів за двома технологічними схемами (рис. 1 та рис. 2).

На рис. 1 позначено: УТМ-8-М, ТГН-2м-М – модифіковані антипіренами кінцеві карбонізовані (УТМ-8) та графітовані (ТГН-2м) вуглецеві матеріали. Частинно карбонізовані волокна (ЧКВ) УТ-4 та карбонізовані волокна (КВ) УТМ-8 не піддавали (н/в) (1-ша технологічна схема) або піддавали (в) (2-га технологічна схема) спеціальній операції 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 (рис. 1 та рис. 2) отримані частинно-карбонізовані (УТ-4; ТГН-Т450), карбонізовані (УТМ-8; ТГН-Т850; ТГН-Т1200; ТГН-Т1350; ТГН-Т1600), квазіграфітовані (ТГН-Т1800; ТГН-Т1900), графітовані за $T_k=2673$ К (ТГН-2м; ТГН-Т2000; ТГН-Т2300; ТГН-Т2400) волокна [всі волокна типу LM – низькомодульні (низькопружні)]. У 1-шій технологічній схемі за температури 723 та 1123 К термообробки газовим середовищем був природний газ CH₄, а за 2673 К – N₂. У 2-гій технологічній схемі та всіх технологічних режимах 723-2673 К використовували N₂.

Для порівняння властивостей цих волокон досліджували також низку ВВМ, отриманих з поліакрилонітрильних волокон за $T_k=2673$ К (ПАН), графітовані високомодульні (НМ) волокна та графіти: висококристалічний, низькодисперсний КЛЗ та квазікристалічний, високодисперсний колоїдний С-1.

Дисперсії вуглецевих волокон отримували за ХМА-технологією та подальшої модифікаційної хемо-механічної активації: **а) для попереднього подрібнення вуглецевої тканини** (грубий помел) застосовували модифіковану 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 обертання 116,67 с⁻¹ ≈ 117 с⁻¹, максимальна лінійна швидкість 75,14 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 150-160 мкм. У результаті технологічних операцій отримали волокна, що мали об'ємний (масовий) розподіл Вейбулла або гамма розподіл за довжинами після подрібнення довгих (3-15 мм) волокон у млинку МРП-1 протягом 2-30 хв.

1.2. Методи досліджень. Моделювання фрикційного контакту: за [52, 53] складний напружений стан фрикційного контакту можна моделювати в кульовому млинку (КМ) під час переміщення та удару кульок, при цьому в контактні 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 вуглецевого волокна, які попередньо 2-30 хв. були подрібнені в МРП-1 (7000 об./хв.) до насипної маси 40-160 кг/м³, завантажували у стані дисперсії у камеру кульового млинка, робоча частина якої була виконана об'ємом 92,66 см³ зі сталі 45 (HRC 45-48) з внутрішнім діаметром 65,5±0,3 мм, висотою 27,5±0,2 мм. У камеру засипали 35 кульок із сталі ШХ-15 (HRC 60-64) діаметром 12,7±0,05 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.

X-променеви́й аналіз. Для проведення фазового аналізу зразків ВВ і порошоків графітів використовували дифрактометр ДРОН-3.0 (Cu та Cr K_{α} -випромінювання; селективно-поглинаючий ніколевий фільтр товщиною 20 мкм). Реєстрація спектрів проводилася в інтервалі подвійних 2 θ -кутів від 4...⁰ до 100...⁰ з кроком 0,02...⁰. 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. Положення піків на дифрактограмах вимірювалися з точністю до 0,02...⁰ за кутом 2 θ . 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 квазікристалітів (пакетів шарів гексагонів) характеризуються (рис. 3) товщиною пакету L_c (у напрямку вісі c); протяжністю 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:

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

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

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.

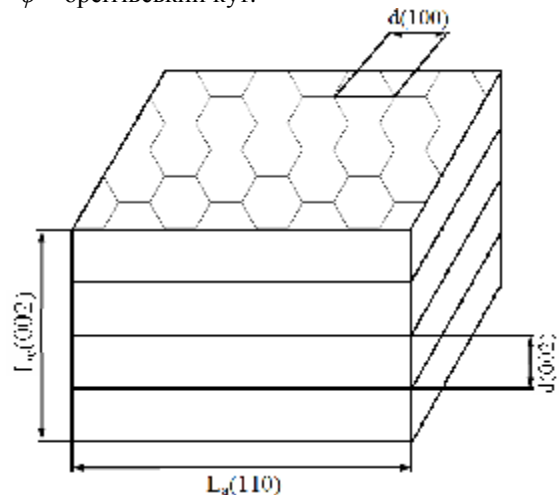


Fig. 3. The model two-dimensional ordered (turbostrate) structure of carbon fiber section.

Так як у вуглецевих матеріалах перехідних форм (турбостратна структура, аморфний вуглець, надмолекулярні утворення низького, високого та надвисокого порядків, які властиві і ВВ), міститься набір пакетів шарів гексагонів різних розмірів, тому експериментально визначали величини d_{002} , L_c , L_a як середньостатистичні, що є зрозумілим, оскільки турбостратна структура ВВ відрізняється від кристалічної (тривимірноупорядкованої) 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; $L_c=1,0-17,5$ 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). Таке осереднене означення турбостратного квазікристалу пов'язано з особливостями ВВ, які успадкували морфологічну структуру вихідних органічних волокон.

II. Результати та обговорення

2.1. Графіти.

Під час отримання графіту із карбонізованих матеріалів зменшення дефектності структури спостерігається за 1473 К, а за 1873 К виникають змішані структури з графітовим та турбостратним упакованням шарів. Утворення турбостратної структури відбувається з поглинанням енергії, графітової – з виділенням енергії [4]. При цьому перетворення турбостратної структури у графітову розглядається як фазовий перехід 1-го роду з розмитотою ділянкою переходу з-за наявності аморфного вуглецю, який протікає самочинно за температури, яка перевищує 2700 К [4].

Для переходу з двовимірноупорядкованої до тривимірноупорядкованої структури необхідне подолання потенціальної перешкоди, що досягається за високих температур 2673-3273 К, при цьому висоту потенціальної перешкоди можна знизити добавкою каталізатора графітації або проведення графітації під високим тиском [4].

Аналогічні уявлення про процес графітації блокових карбонізованих матеріалів можна перенести на вуглецеві волокна з тим застереженням, що ВВ характеризуються значною концентрацією дефектів паковки шарів гексагонів та у самому шарі.

За результатами дослідження [54, 55] (табл. 1) при критичних навантаженнях блокового графітового та квазіграфітового матеріалів за схемою контакту «площина – площина» вихідна тривимірноупорядкована структура поверхні перетворюється у турбостратну: якщо для графітованого матеріалу після тертя мало змінюється $d(002)$ і у 3,3 рази зменшується $L_c(002)$, то для квазіграфітованого матеріалу міжшарова відстань $d(002)$ зростає від 0,3342 до 0,3374, а товщина пакета зменшується у 2,1 рази.

Аналогічні зміни спостерігаються під час 200 год. дроблення графітів КЛЗ (ГЛ-1) та С-1 у КМ (рис. 4): середній розмір кристалітів зменшується у 1,5 рази (для колоїдного графіту С-1) та у 2,7 рази (для кристалічного графіту КЛЗ) (табл. 2).

Table 1

The influence of friction on the parameters of the structure of graphite block [54, 55]

Температура термообробки вихідного матеріалу, Т, К	d(002), нм		L _c (002), нм	
	до тертя	після тертя	до тертя	після тертя
3273 (графітований)	0,3365	0,3361	28,0	8,6
2073 (квазіграфітований)	0,3342	0,3374	12,5	6,0

Table 2

Change the sizes of three-dimensional ordered (graphite) and two-dimensional ordered (carbon fibers) structures

№ з/п	Вуглецевий матеріал	Середній розмір кристаліту, нм		
		до хемомеханічної активації	після 200 год. подрібнення в КМ	аморфне гало
1	Колоїдний графіт С-1	15	10	0,855
2	Кристалічний графіт КЛЗ	30	11,1	1,0
3	Графітоване (Т _к =2673 К) високомодульне вуглецеве волокно на основі ПАН	L _c = 2,01 L _a = 4,55	L _c = 2,56 L _a = 5,85	1,1
4	Графітоване (Т _к =2673 К) низькомодульне вуглецеве волокно на основі ГЦ	L _c = 0,958 L _a = 5,26	L _c = 0,975 L _a = 5,37	–

2.2. Вуглецеві волокна.

На рис. 5 приведена дифрактограма вихідного (після МРП-1) високомодульного графітованого вуглецевого волокна ВМН-4 (Т_к=2673 К; σ=1,43 ГПа; E=250 ГПа) на основі ПАН-волокна (крива 1). Це волокно має порівняно упорядковану турбостратну структуру з параметрами: товщина пакету L_c(002)=2,01 нм; протяжність пакету L_a(100)=4,55 нм + малу кількість аморфної фази. Після 200 год. механічного впливу в КМ (крива 2) структурні параметри цього волокна змінюються: L_c(002)=2,56 нм; L_a(100)=5,85 нм, що свідчить про певне удосконалення турбостратної структури, але разом з тим суттєво зростає частка аморфної фази – на що вказує аморфне гало в ділянці ~ 1,1 нм. Наявність рефлексів

d(004) і d(006) у таких волокнах вказує (разом з d(002)), на суттєву товщину структурного пакету.

Для низькомодульного графітованого волокна [$L_c(002)=0,958$ нм; $L_a(100)=5,26$ нм] спостерігається менший ефект 200 год. механічного впливу КМ на удосконалення структури [$L_c(002)=0,975$ нм; $L_a(100)=5,37$ нм] (табл. 2).

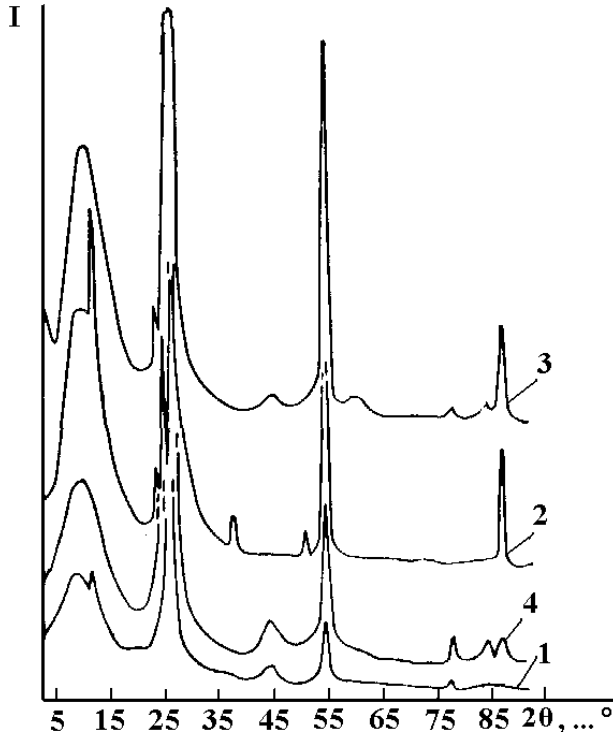


Fig. 4. Diffraction patterns of crystalline foundry graphite KLZ (HL-1) (1, 2) and colloidal graphite S-1 (3, 4) to (2, 3) and after (1, 4) 200 hours mechanical activation (crushing) in the ball mill.

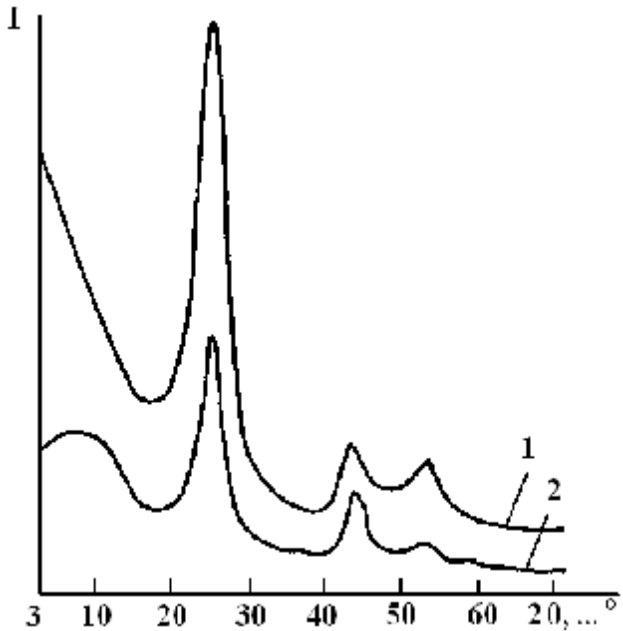


Fig. 5. Diffraction patterns of high-modulus graphitized at 2673 K PAN-fiber (carbon fiber VMN-4): 1 – the initial fiber after 15 minutes crushing in crusher MRP-1 (7000 rev./min.); 2 – (1) + 200 hours mechanical activation in the ball mill.

Термомеханічний вплив на низькомодульне графітоване вуглецеве волокно ТГН-2м на основі ГЦ ($T_c=2673$ К) приводить до удосконалення структури: $L_c(002)$ зростає від 0,718 до 1,089 нм; $L_a(100)$ – від 2,05 до 2,71 нм, але термічний вплив на волокно, після 350 год. механічного впливу в КМ, незначний порівняно з суто механічним впливом, особливо ізотермічного відпалу порівняно з динамічним відпалом (табл. 3, рис. 6, криві 1, 2, 3, 4).

Table 3

Change the sizes of turbostratic structure of graphitized fiber THN-2m based on cellulose hydrate during chemo-mechanical and thermo-mechanical actions

Дія на вуглецеве волокно	Розміри структурних елементів, нм			
	d(002)	d(100)	$L_c(002)$	$L_a(100)$
1) вихідне	0,351	0,210	0,718	2,000
2) після подрібнення 350 год. в КМ	0,351	0,210	1,089	2,670
3) те ж саме, що й (2) + ізотермічний відпал 12 год. за 473 К	0,351	0,210	1,089	2,650
4) те ж саме, що й (2) + динамічний відпал від 273 до 813 К зі швидкістю 0,025-0,042 К/с	0,351	0,210	1,089	2,710

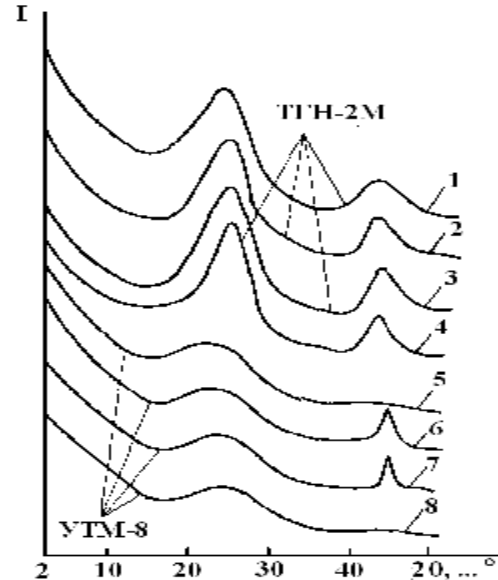


Fig. 6. Diffraction patterns of graphitized (at $T_c=2673$ K) fiber THN-2m based on cellulose hydrate (1, 2, 3, 4) and carbonized (at $T_c=1123$ K) fiber UTM-8 based on cellulose hydrate (5, 6, 7, 8): 1, 5 – initial fibers after 11 minutes crushing in MRP-1; 2, 6 – (1, 5) + 350 hours mechanical processing in the ball mill; 3, 7 – (2, 6) + isothermal annealing at 473 K for 12 hours; 4, 8 – (2, 6) + dynamic annealing from 293 to 813 K at a speed of 0,025-0,042 K/s.

Table 4

The influence of the final heat treatment temperature (T_c) and chemo-mechanical activation (200 hours crushing) in the ball mill on the parameters of turbostrate structure of low-modulus carbon fiber THN-T based on cellulose hydrate fiber [second technological scheme (fig. 2)]

Кінцева температура термообробки вуглецевого волокна, К	Параметри структури, нм					
	d(002)		d(100)		L _a (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

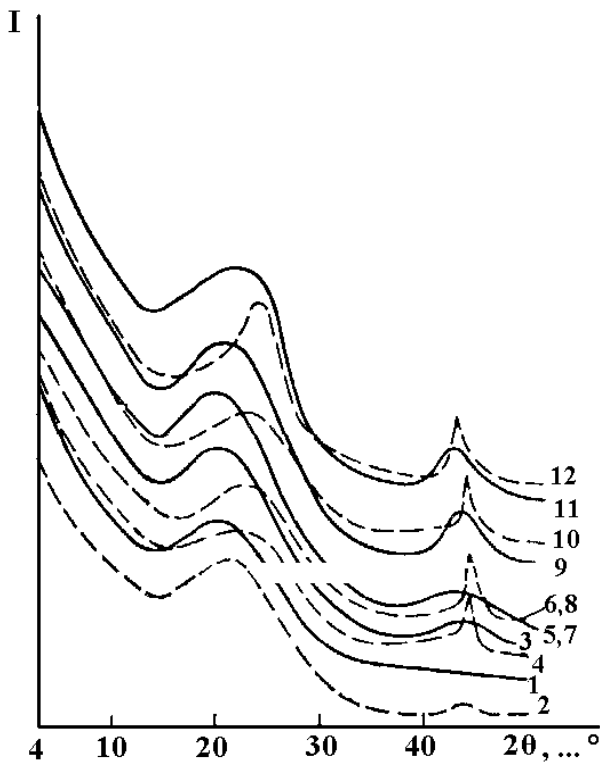


Fig. 7. Diffraction patterns of carbonized and graphitized low-modulus carbon fibers THN-T based on initial cellulose hydrate fibers with finite heat treatment temperature (T_c): 1, 2 – 1123 K; 3, 4 – 1473 K; 5, 6 – 1623 K; 7, 8 – 1873 K; 9, 10 – 2273 K; 11, 12 – 2573 K (solid lines – initial carbon fibers after 3.6 minutes crushing in MRP-1 (7000 rev./min.); dotted lines – the same after 200 hours mechanical activation (crushing) in the ball mill).

Ще менший вплив термомеханічної дії спостерігається для карбонізованого (за 1123 К) низькомодульного волокна УТМ-8 на основі ГЦ (рис. 6, криві 5, 6, 7, 8).

Вельми цікаві результати можна очікувати від структурних перетворень механічного впливу на вуглецеві волокна, які, поруч з турбостратною структурою, мають значну частку неупорядкованого вуглецю на будь-якому ступені термообробки (рис. 7). Як видно із рис. 7 та табл. 4, із збільшенням

кінцевої температури термообробки вуглецевих волокон, отриманих за другою технологічною схемою (рис. 2), від 1123 К до 2573 К міжшарова відстань $d(002)$ зменшуються для вихідного волокна (рис. 8, крива 1), а після 200 год. механічного впливу в КМ, це зменшення стає значно суттєвим і тим більше, чим вища температура кінцевої термообробки (рис. 8, крива 2). Під час збільшення температури термообробки ВВ від 1123 до 2573 К протяжність структурного пакету повільно зростає (рис. 9, крива 1), а після 200 год. механічного впливу на ВВ у КМ, значно зростає, але цей ефект зменшується із збільшенням T_c (рис. 9, крива 2).

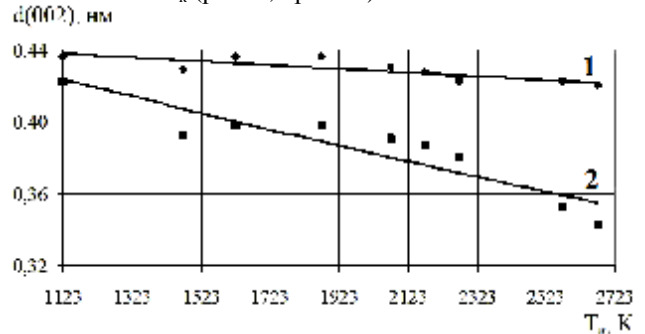


Fig. 8. The dependence of interlayer distance of hexagon carbon fiber THN-T (second technological scheme) of the ultimate heat treatment temperature: 1 – the initial fiber (●); 2 – after 200 hours mechanical effect in the ball mill (■).

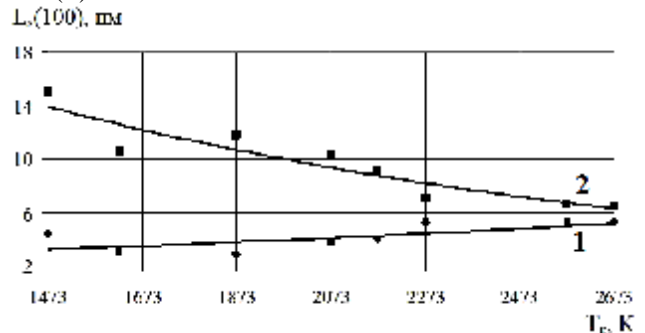


Fig. 9. The dependence of length of structural package carbon fiber THN-T (second technological scheme) of the ultimate heat treatment temperature: 1 – the initial fiber (●); 2 – after 200 hours mechanical effect in the ball mill (■).

Table 5

The influence of the time of crushing of low-modulus carbon fibers in the ball mill on the parameters of turbostratic structure of partly-carbonized UT-4, carbonized UTM-8 and graphitized THN-2m fibers based on cellulose hydrate [first technological scheme (fig. 1)]

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).

За результатами рис. 7-9 та табл. 4 можна зробити висновки, що із збільшенням кінцевої температури термообробки волокон відбувається формування двовірних шарів вздовж вісі С, тобто формування певних відстаней між атомами карбону у площині шарів гексагонів. Зростання різкості двовірного максимуму (100) підтверджує ефект взаємної упорядкованості формуючих сіток у пакеті певної товщини. Механічна активація таких волокон у КМ значно сприяє подальшому утворенню сіток, за структурою близьких до графітових, та їх взаємної укладки у пакети, при цьому певна частина турбостратної структури стає аморфною.

На рис. 10, 11, 12 приведені дифрактограми вихідних вуглецевих волокон на основі ГЦ (після 3,3 хв. подрібнення в МРП-1): частинно-карбонізованого за 723 К волокна УТ-4 (рис. 10), карбонізованого за 1123 К волокна УТМ-8 (рис. 11) та графітованого за 2673 К волокна ТГН-2м (рис. 12), отриманих за першою технологічною схемою.

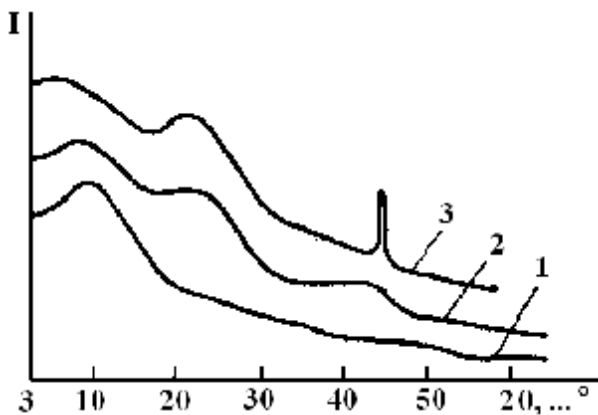


Fig. 10. Diffraction patterns of partly-carbonized at 723 K carbon fiber UT-4 based on cellulose hydrate: 1 – initial [after 3.3 minutes crushing in MRP-1 (7000 rev./min.)]; 2 – (1) + 200 hours mechanical effect on carbon fibers in the ball mill; 3 – (1) + 1050 hours mechanical effect on carbon fibers in the ball mill.

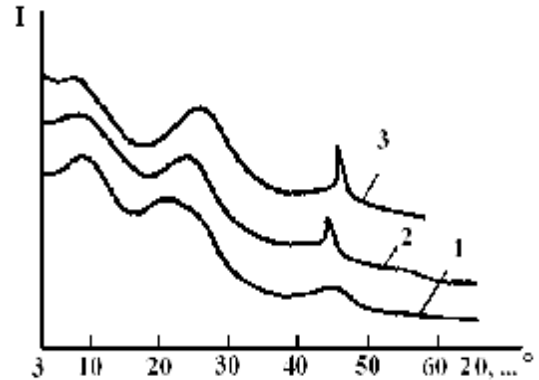


Fig. 11. Diffraction patterns of carbonized at 1123 K carbon fiber UTM-4 based on cellulose hydrate: 1 – initial [after 3.3 minutes crushing in MRP-1 (7000 rev./min.)]; 2 – (1) + 200 hours mechanical effect on carbon fibers in the ball mill; 3 – (1) + 1050 hours mechanical effect on carbon fibers in the ball mill.

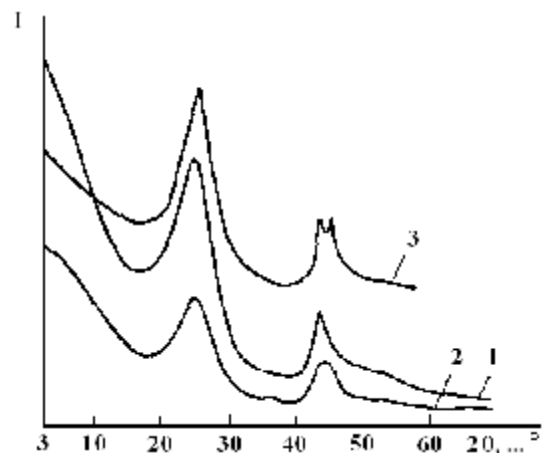


Fig. 12. Diffraction patterns of graphitized at 2673 K carbon fiber THN-2m based on cellulose hydrate: 1 – initial [after 3.3 minutes crushing in MRP-1 (7000 rev./min.)]; 2 – (1) + 200 hours mechanical effect on carbon fibers in the ball mill; 3 – (1) + 1050 hours mechanical effect on carbon fibers in the ball mill.

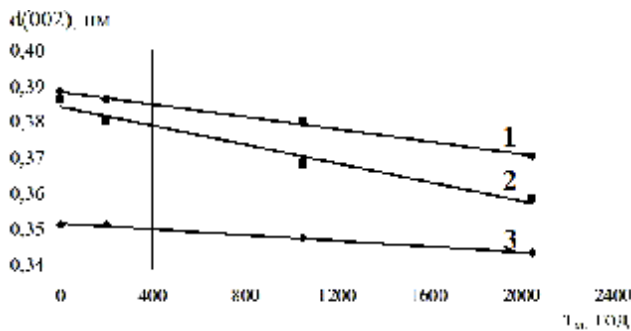


Fig. 13. The dependence of interlayer distance of structural packages of carbon fibers based on cellulose hydrate (first technological scheme) from the time of mechanical effect on them in the ball mill: 1 – partly-carbonized at 723 K fiber UT-4 (●); 2 – carbonized at 1123 K fiber UTM-8 (■); 3 – graphitized at 2673 K fiber THN-2m (◆).

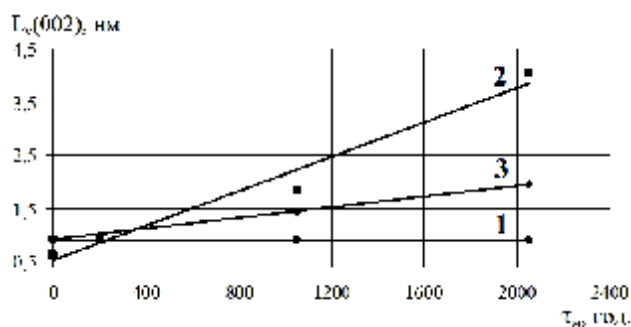


Fig. 14. The dependence of thickness of package hexagon layers of carbon fibers based on cellulose hydrate (first technological scheme) from the time of mechanical effect on them in the ball mill: 1 – partly-carbonized at 723 K fiber UT-4 (●); 2 – carbonized at 1123 K fiber UTM-8 (■); 3 – graphitized at 2673 K fiber THN-2m (◆).

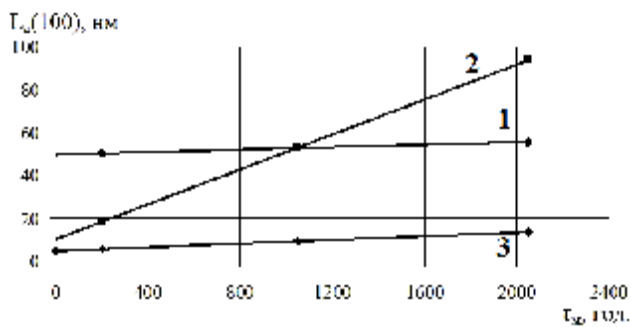


Fig. 15. The dependence of length of package hexagon layers of carbon fibers based on cellulose hydrate (first technological scheme) from the time of mechanical effect on them in the ball mill: 1 – partly-carbonized at 723 K fiber UT-4 (●); 2 – carbonized at 1123 K fiber UTM-8 (■); 3 – graphitized at 2673 K fiber THN-2m (◆).

Із результатів (рис. 13, 14, 15 та табл. 5) витікає, що зростання часу механічного впливу на вуглецеві волокна в КМ від 0 до 2050 год. приводить до значного удосконалення турбостратної структури волокон, але разом з тим частина її стає аморфною. Для повною мірою аморфного частинно-карбонізованого за 723 К вуглецевого волокна (аморфне гало за $\sim 0,85$ нм), після 200 год. механічного впливу в

КМ, з'являється дифузний рефлекс (рис. 10) з $d(002)=0,386$ нм та $d(100)=0,209$ нм, що свідчить про появу турбостратної структури малого ступеня упорядкованості, але зростання часу механічного впливу приводить до: зменшення міжшарової відстані (цей ефект зростає у ряду: ТГН-2м < УТ-4 < УТМ-8) (рис. 13); збільшення товщини пакету $L_c(002)$ (цей ефект зростає в ряду: УТ-4 < ТГН-2м < УТМ-8) (рис. 14); зростає протяжність пакету $L_a(100)$ (цей ефект зростає в ряду: УТ-4 < ТГН-2м < УТМ-8) (рис. 15).

Для ВВ УТ-4 судити про розміри структурних елементів утруднено тому, що присутній значний вміст аморфного вуглецю, на що вказує аморфне гало в ділянці $\sim 1,0$ нм (після 200 год. механічного впливу) та $\sim 0,44$ нм (після 1050 год. механічного впливу) тощо.

Структура вихідного карбонізованого за 1123 К вуглецевого волокна УТМ-8 близька до структури частинно-карбонізованого волокна УТ-4 після механічного впливу в КМ. Після механічного впливу на карбонізоване волокно УТМ-8 в КМ розмір структурних елементів $L_c(002)$ та $L_a(100)$ зростає (рис. 14 і рис. 15).

Зауважимо, що процес удосконалення структури карбонвмісних матеріалів був відомий лише на стадіях метаморфізму або термічного впливу за надвисоких температур та надвисоких тисків [4, 56].

Висновки

1. Тривимірноупорядковані кристалічні структури графітів під час хемо-механічної дії, зокрема при терті та зношуванні, частина стає аморфною, а більша частина перетворюється у двовимірноупорядковану (турбостратну) структуру.

2. Відкрито явище удосконалення турбостратної структури (зменшення міжшарової відстані та зростання товщини та протяжності пакетів шарів гексагонів) вуглецевих волокон, отриманих за термо-хемо-механічною технологією у присутності борвмісних і фосфорвмісних сполук, під час інтенсивної механічної дії, зокрема під час тертя та зношування. Цей ефект найбільше проявляється для карбонізованих за температур 1123-2073 К вуглецевих волокон.

3. Висунута гіпотеза: ймовірно, що лише за певної досконалості турбостратної структури вуглецевих волокон і графітів (міжшарової відстані, товщини та протяжності пакетів шарів гексагонів) та одночасно під час протікання трибохімічних, хемофізико-механічних та інших трибопроцесів можливо досягнути ефекту низького тертя.

Сіренко Г.О. – заслужений діяч науки і техніки України, академік АТНУ, професор, доктор технічних наук, професор кафедри неорганічної та фізичної хімії;

Солтис Л.М. – член-кореспондент АТНУ, кандидат хімічних наук, викладач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

- [1] E.R. Brejtujejt, Tverdye smazochnye materialy i antifrikcionnye pokrytija (Himija, Moskva, 1967).
- [2] Ju.N. Vasil'ev, Primenenie mezhslojnyh soedinenij grafita v kachestve suhoj smazki v osushennom azote. Konstrukcionnye materialy na osnove grafita (Metallurgija, Moskva, 1969).
- [3] A.R. Ubbelode, F.A. L'juis, Grafrit i ego kristallicheskie soedinenija (Mir, Moskva, 1965).
- [4] S.V. Shulepov, Fizika uglegrafitovyh materialov (Metallurgija, Moskva, 1972).
- [5] Konstrukcionnye i uglegrafitovy materialy v cvetnoj metallurgii (Cvetmetinformacija, Moskva, 1970).
- [6] G.A. Sirenko, Antifrikcionnye karboplastiki (Tehnika, Kiev, 1985).
- [7] G.A. Sirenko, V.P. Sviderskij, V.D. Gerasimov, Antifrikcionnye termostojkie polimery (Tehnika, Kiev, 1978).
- [8] A.A. Konkin, Uglерodnye i drugie zharostojkie voloknistye materialy (Himija, Moskva, 1974).
- [9] V.Ja. Varshavskij, V.O. Gorbachova, A.I. Meleshko, N.P. Rodimov, Struktura, svojstva i primenenija uglерodnyh volokon (Izd-vo VNIIV, Mytishhi, 1975).
- [10] T. Isikava, H. Tjeranisi, Nihon fukuju dzajre gakkajsi, 2 (2), 65 (1976).
- [11] A. Nisimura, N. Sibati, Keka purasutikkusu, 19 (12), 529 (1973).
- [12] A.A. Konkin, M.T. Azarova, N.S. Volkova i dr., Himicheskie volokna, (3), 65 (1977).
- [13] D.L. Shmidt, Chemical Engineering progress, 10, 42 (1962).
- [14] A.A. Konkin, N.F. Konnova, Zhurn. Vsesojuz. him. o-va im. D.I. Mendeleeva, 23 (3), 259 (1978).
- [15] Kunio Tikenisi, Koge dzajre, 29 (5), 29 (1981).
- [16] E.G. Kendal, Kompozicionnye materialy s metallicheskoj matricej, armirovannoj vysokoprochnymi i vysokomodul'nymi uglерodnymi voloknami. V kn.: Kompozicionnye materialy. T. 4. (Mashinostroenie, Moskva, 1978).
- [17] A.I. Baber, N.V. Kovaleva, G.A. Mishina, L.P. Semenova, Him. volokna, (1), 54 (1977).
- [18] M.T. Azarova, T.N. Kozirova, V.O. Gorbacheva, Uglерodnye volokna i kompozicionnye materialy na ih osnove (NIITJehIM, Moskva, 1977).
- [19] V.Ja. Varshavskij, Kompozicionnye materialy na osnove uglерodnyh volokon. V kn.: Himija i tehnologija vysokomolekuljarnyh soedinenij. (Itogi nauki i tehniki). T. 9. (VINITI, Moskva, 1977).
- [20] A.S. Fialkov, V.A. Mihajlova, N.V. Poljakova, E.D. Gurvic, Mehanika polimerov, (3), 533 (1973).
- [21] O.A. Novikova, V.P. Sergeev, V.F. Litvinov i dr., Plast. massy, (11), 37 (1980).
- [22] L.P. Kobec, D.K. Hakimova, L.A. Golikova, N.V. Poljakova, Mehanika polimerov, (6), 1036 (1976).
- [23] V.G. Morozov, N.M. Chernenko, A.T. Kaverov, G.A. Sirenko, Grafitirovannaja tkan'. V kn.: Primenenie sinteticheskikh materialov (Kartja Moldovenjaskje, Kishinev, 1975).
- [24] T. Isikava, Hemjen, 8 (9), 543 (1970).
- [25] A.I. Bayer, L.L. Demburg, A.V. Kiselev i dr., Himija tverdogo topliva, (2), 149 (1971).
- [26] G.E. Mostovoj, N.N. Dergunov, Ju.N. Rabotnov, Ju.P. Anufriev, Mehanika polimerov, (4), 626 (1977).
- [27] L.P. Kobec, M.A. Chubarova, D.K. Hakimova i dr., Mehanika kompozit. materialov, (1), 3 (1981).
- [28] A.T. Kaverov, V.G. Morozov, I.I. Patalah, Uglерodnye voloknistye materialy i ugleplastiki. V kn.: Konstrukcionnye uglegrafitovy materialy v cvetnoj metallurgii / Pod obshh. red. V.P. Sosedova, G.A. Sokkera (Cvetmetinformacija, Moskva, 1970).
- [29] Karbocepnnye sinteticheskie volokna / Pod red. K.E. Perepelkina (Himija, Moskva, 1973).
- [30] D.M. Karpinos, V.I. Olejnik, Polimery i kompozicionnye materialy na ih osnove v tehnike (Nauk. dumka, Kiev, 1981).
- [31] C.Z. Karrol-Porchinskij, Materialy budushhego (Himija, Moskva, 1966).
- [32] L.P. Kobec, G.M. Gunjaev, L.M. Terent'eva, Aviacion. materialy, (2), 88 (1977).
- [33] L.P. Kobec, Mehanika polimerov, (3), 430 (1975).
- [34] L.P. Kobec, Mehanika polimerov, (6), 1005 (1975).
- [35] L.P. Kobec, G.E. Mostovoj, L.N. Timoshina, Mehanika kompozit. materialov, (3), 547 (1981).
- [36] Kompozicionnye materialy. T.3. Primenenie kompozicionnyh materialov v tehnike / Pod red. B. Notona (Mashinostroenie, Moskva, 1978).
- [37] A.A. Konkin, N.F. Konnova, Zhurn. Vsesojuz. him. o-va im. D.I. Mendeleeva, 17 (6), 632 (1972).
- [38] G.I. Kudrjavcev, I.V. Zhmaeva, Organicheskie volokna - armirujushhie materialy (Himija, Moskva, 1978).
- [39] K.E. Perepelkin, A.B. Geller, V.Ja. Varshavskij, Mehanika kompozit. materialov, (1), 134 (1981).
- [40] K.E. Perepelkin, A.B. Geller, Mehanika kompozit. materialov, (2), 350 (1980).
- [41] K.E. Perepelkin, Fiziko-him. mehanika materialov, (2), 73 (1972).
- [42] V.P. Tamuzh, M.T. Azarova, V.M. Bondarenko i dr., Mehanika kompozit. materialov, (1), 34 (1982).
- [43] Ju.G. Korabel'nikov, V.M. Bondarenko, A.N. Shirjaev i dr., Mehanika kompozit. materialov, (6), 963 (1980).
- [44] Sovremennye kompozicionnye materialy / Pod red. L. Brautmana, R. Kroka (Mir, Moskva, 1970).
- [45] G.M. Gunjaev, I.G. Zhigun, T.G. Sorina, V.A. Jakushin, Mehanika polimerov, (3), 492 (1973).

- [46] K.I. Portnoj, S.E. Salibekov, I.L. Svetlov, V.M. Chubarov, *Struktura i svojstva kompozicionnyh materialov* (Mashinostroenie, Moskva, 1979).
- [47] L.S. Tverskaja, G.L. Koren'kov, *Him. prom-st' za rubezhom*, (1), 3 (1972).
- [48] L.B. Sokolov, V.D. Gerasimov, V.M. Savinov, V.K. Beljakov, *Termostojkie aromatische poliamidy* (Himija, Moskva, 1975).
- [49] L.I. Fridman, A.A. Morozova, V.A. Perlin, *Him. volokna*, (1), 11 (1977).
- [50] I.C. Roselman, D. Tabor, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 9 (17), 2517 (1976).
- [51] *Napolniteli dlja polimernyh kompozicionnyh materialov* / Pod red. G.S. Kaca, D.V. Milevski (Himija, Moskva, 1981).
- [52] G.A. Gorohovskij, *Polimery v tehnologii obrabotki metallov* (Naukova dumka, Kiev, 1975).
- [53] G.A. Gorohovskij, *Poverhnostnaja aktivnost' polimerov i ih vlijanie na iznos metallov. Primenenie materialov na osnove plastmass dlja opor skol'zhenija i uplotnenij v mashinah* (Nauka, Moskva, 1968).
- [54] L.P. Grigorenko, L.A. Plutalova, B.M. Rovinskij, *Doklady AN SSSR*, (4), 807 (1965).
- [55] L.A. Plutalova, G.B. Finkel'shtejn, Z.A. Panjusheva, L.P. Grigorenko, *Doklady AN SSSR*, (2), 320 (1969).
- [56] V.S. Veselovskij, *Ugol'nye i grafitovye konstrukcionnye materialy* (Nauka, Moskva, 1966).

H.O. Sirenko, L.M. Soltys

The Phenomenon of Improving of Turbostrate Structure of Carbon Fibers during Dynamic Contact of Surfaces of Solid States

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine
Tel. (0342) 77.64.15; (096) 813.93.53, e-mail: orijant@gmail.com*

The influence of chemo-mechanical activation of dispersed carbon fibers in their turbostrate and quasicrystalline structure in terms of modeling frictional contact has been researched. It has been shown that change of parameters the structure of activated carbon fibers depends from the temperature of the final heat treatment and technology of obtaining of fibers and from the time of mechanical impact.

Key words: carbon fiber material, carbon fibers, chemo-mechanical activation, frictional contact, ball mill, temperature of heat treatment, time of shredding.