

Таким образом увеличение сорбционной емкости изучаемых образцов при окислении в выбранных условиях определяется соответствующим ростом объема пор в их матрице.

ВЫВОДЫ

1. Окисление изучаемых образцов в выбранных условиях сопровождается формированием пор в матрице материала, а не обгаром частиц с поверхности.

2. Скорость и объем сорбции воды образцами пека и волокна из него в зависимости от степени их обгара в НТКП изменяются ступенчато: они минимальны в образцах с обгаром до 1/3 массы, средние – от 1/3 до 2/3 обгара, и максимальны в образцах с большим обгаром. Это указывает на формирование в пеке и волокне из него при окислении в НТКП пор с тремя размерами.

3. После окисления в НТКП и формирования пористой структуры материала со временем проходит релаксация с восстановлением структуры элементарных текстурных фрагментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Riley H.L., Blayden H.E., Gibson J. // «The ultra-fine structure coals and cokes» Proceeding of a conference. London: The British coal utilisation research association, 1944
2. P. B. Hirsch Proc. Roy. Soc., A226, 143, 1956 цит. по W. Francis Coal its formation and composition/ London: Edward Arnold (publishers) LTD 1961 с. 806
3. Huttepain, M. and Oberlin, A. (1990). Microtexture of non-graphitizing carbons and TEM studies of some activated samples. Carbon, 28, [1], 103-111.
4. Щукин Л. И., Корниевич М. В., Смотровина О.В. // ХТТ. 1997 №4. с.39.
5. Щукин Л.И., Корниевич М.В., Смотровина О.В., Скутина О.А., Горбунова О.В., Особенности селективного окисления углеродных материалов в низкотемпературной кислородной плазме. ХТТ 1997.
6. Григорьев В.М., Бервено В.П., Корниевич М.В., Щукин Л.И. // Ползуновский вестник. 2008. №3. С.121-125.
7. Григорьев В.М., Бервено В.П., Корниевич М.В., Щукин Л.И. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2008. 5, N 3, с. 52-56, 3 ил.. Библ. 10. Рус.; рез. англ.
8. Berveno, V.P. // CARBON 2004, Extended abstracts of the international conference on carbon held in Providence, Rhode Island, USA, 11-16 July 2004, CD-ROM, J005.

СВЯЗЬ ЗНАЧЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ РАЗМЯГЧЕНИЯ СМЕСИ И КОМПОНЕНТОВ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА СВЯЗУЮЩЕГО

Т.В. Толмачева, В.П. Бервено, В.М. Григорьев

Выявлено, что значение температуры размягчения (Т_р) смеси пеков, расплавленной в СВЧ или ИК печи, является аддитивной суммой значений Т_р пеков-компонентов, входящих в её состав. Причём при сплавлении смеси пеков в СВЧ печи значение Т_р полученного пека выше средневзвешенной суммы значений Т_р компонентов смеси. Определено влияние модификации пека – связующего углеродными нанотрубками на скорость его нагревания в СВЧ печи.

Ключевые слова: каменноугольный пек, температура размягчения, СВЧ - излучение, углеродные нанотрубки, модификация.

Каменноугольный пек - незаменимое связующее в углеграфитовых конструкционных материалах, в специальных электродах для электросталеплавильных печей [1]. Он применяется как связующее для получения прочных вакуум-плотных изделий из углерод-углеродных композитов. Новый уровень свойств пек как связующее, приобретает при его модифицировании углеродными наночастицами.

Одним из важнейших свойств пека является температура размягчения (Т_р). Т_р - температура, при которой нагреваемый каменноугольный пек приобретает вязкопластические, а затем и вязко-текущие свойства. Её

оценивают по методу кольцо и стержень (ГОСТ № 9950-830) При этой температуре образец пека, заключенный в кольцеобразную форму, продавливается под действием веса стандартного стального стержня (на приборе «Кольцо и стержень»). В процессе получения композитов в некоторых процессах необходимо получить пек с заданной Т_р, смешивая пеки с различной Т_р.

Целью данной работы является изучение зависимости Т_р смеси пеков от Т_р пеков, входящих в её состав, для получения связующего с заданной температурой размягчения, а так же

СВЯЗЬ ЗНАЧЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ РАЗМЯГЧЕНИЯ СМЕСИ И КОМПОНЕНТОВ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА СВЯЗУЮЩЕГО

анализ влияния модификации пека углеродными нанотрубками на данную зависимость.

Для этого были изучены смеси каменноугольного пека-связующего из двух и/или более компонентов, температура размягчения которых известна. Анализировали возможность регулирования температуры размягчения смеси пеков, варьируя соотношение масс компонентов с различной T_r .

В качестве исследуемых образцов были взяты образцы каменноугольного пека-связующего с различными T_r таким образом, чтобы полученная смесь пеков состояла из низко- и среднетемпературного пека. Измельченные образцы пеков смешивали в соотношении 1:1 и во фторопластовые стаканчики с крышками нагревали в СВЧ - печи или в сушильном шкафу (ИК нагрев). В результате образцы полностью расплавились до однородной массы. При этом на стенках стаканчиков, обрабатываемых в СВЧ - печи, сконденсировались пары легколетучих низкомолекулярных компонентов каменноугольного пека.

Анализировали зависимости расчетных температур размягчения смеси пеков от экспериментальных, исходя из аддитивного изменения свойств смеси. В качестве расчетной, была использована средневзвешенная сумма температур смеси двух пеков. Зависимость соотношения расчетной T_r к практической представлена на рисунке 1.

Как видно, при термическом сплавлении смеси пеков наблюдается весьма незначительное отклонение экспериментальных значений T_r от расчётных (рисунок 1). Следовательно, при термическом нагреве температуру размягчения полученной смеси пеков можно спрогнозировать, так как она является

аддитивной суммой температур исходных пеков, и рассчитывается по формуле:

$$T_r (\text{смеси}) = \sum T_{r_i} * D_i$$

где T_r – температура размягчения смеси; T_{r_i} – температура размягчения i – го компонента в смеси; D_i – массовая доля i – го компонента в смеси.

При нагревании смеси пеков в СВЧ, по сравнению с ИК нагревом, наблюдалось повышение температуры размягчения пека, полученного в результате сплавления, несмотря на более короткое время нагрева в СВЧ. Это может быть обусловлено отгоном легколетучих фракций пека при воздействии на пек СВЧ излучения, отсутствующим при ИК нагревании. При этом было выявлено, что расчетное значение температуры размягчения смеси пеков, обработанных в СВЧ, выше экспериментальной на 17-18 градусов, и связано с последним линейно. Расчётное и экспериментальное значения T_r при ИК нагреве связаны как $T_r(\text{pc})=1,02 * T_r(\text{эксп})$, а при нагревании в СВЧ печи - $T_r(\text{pc})=0,94 * T_r(\text{эксп}) + 18$ (рисунок 1). Это различие определяется тем, что в результате воздействия на смесь пеков СВЧ - излучения температура размягчения легкоплавкого компонента повышается из-за выделения из нее части легколетучих низкомолекулярных компонентов. Соответственно повышается температура размягчения всей смеси в целом. Это подтверждается появлением конденсата паров на внутренней поверхности стенки стакана, уменьшением массы смеси пеков, нагреваемых в СВЧ печи.

В исследуемом диапазоне температур, в зависимости от T_r исходного пека, изменение массы стаканчика с образцом до и после сплавления в СВЧ печи составила от 1 до 10%, а при ИК нагревании - до 1% (рисунок 2).

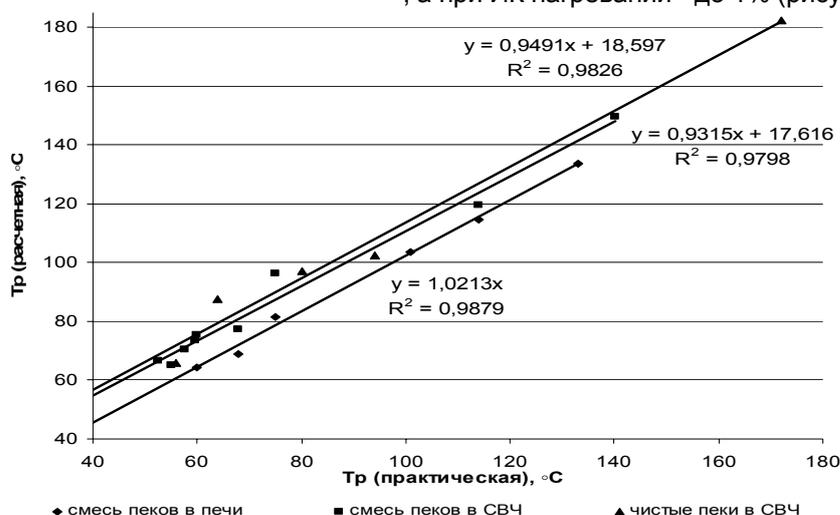


Рисунок 1. Соотношение расчетных и экспериментальных значений температуры размягчения смеси пеков при ИК и СВЧ нагревании.

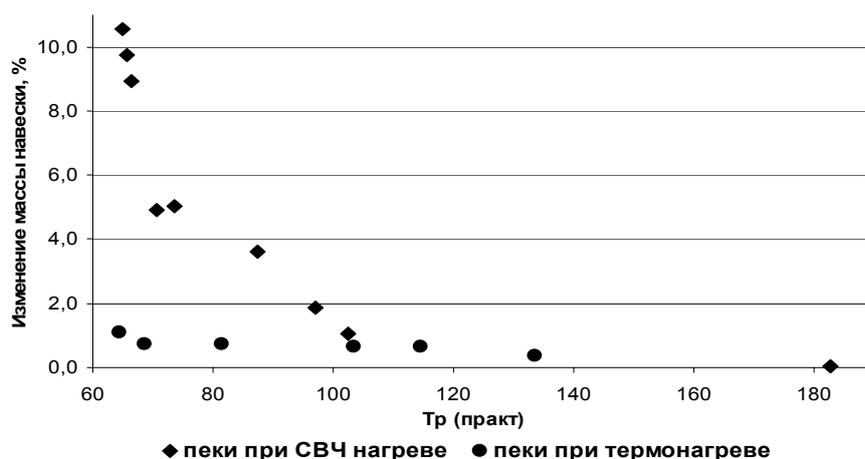


Рисунок 2. Зависимость изменения массы смеси образцов пека-связующего от температуры размягчения пека в смеси при различных методах нагрева.

И чем выше температура размягчения исходных пеков в смеси, тем меньше потеря по массе исследуемой смеси пеков. При термическом воздействии на смесь пеков стенки стаканчика оказались чистыми, а уменьшение массы составило менее одного процента. Следовательно, отгон легколетучих фракций при ИК нагревании пеков почти не происходит.

Кроме этого, при сплавлении образцов пеков, модифицированных нанотрубками (около 0,2%) в СВЧ, поглощение излучения происходит значительно интенсивнее, что приводит к быстрому разогреву композита (в течение 10 минут произошел разогрев данного образца до температуры, близкой 700°C). Это обусловлено тем, что пек с нанотрубками поглощает электромагнитное излучение значительно эффективнее, чем чистый, за счёт весьма значительного увеличения его электропроводности. При термическом нагревании присутствие углеродных нанотрубок не оказало никакого влияния на скорость нагрева.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при термическом сплавлении пеков температуру размягчения

полученного пека можно спрогнозировать, так как она является аддитивной суммой температур размягчения исходных пеков:

$$Tr(\text{смеси}) = \sum Tr_i * Di$$

Это позволяет получать пек-связующее с заданным значением температуры размягчения, используя смеси пеков с различными её значениями, изменяя их соотношение.

2. Выявлено, что при сплавлении смеси пеков в СВЧ печи значение Tr полученного пека выше средневзвешенной суммы Tr пеков - компонентов за счёт испарения низкомолекулярной легколетучей их части.

3. Выяснено, что при сплавлении пеков, модифицированных нанотрубками, в СВЧ печи поглощение излучения происходит значительно интенсивнее, чем чистыми, что приводит к очень быстрому разогреву смеси модифицированных УНТ пеков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Привалов В.Е., Степаненко М.А. Каменноугольный пек. - Москва «Металлургия» 1981.
2. Русьянова Н.Д., Углехимия. Москва – «Наука» 2003.
3. Фиалков А.С. Углерод. Межслоевые соединения и композиты на его основе. - Москва - 1997.