

Г.О. Сіренко, О.І. Федоришин

Газовиділення з вуглецевих наповнювачів у глибокому вакуумі

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76000, Україна*

За допомогою мас-спектрального аналізу досліджено вплив хемо-механічної обробки на властивості поверхні графітованого карбонового волокна та колоїдного графіту. Показано як така обробка впливає на інтенсивність характерних піків та на розподіл інтенсивностей у мас-спектрі. Приведено мас-спектри карбонових волокон у діапазоні температур випробувань 393-1073 К. Дано статистичну оцінку розсіянню інтенсивностей.

Ключові слова: карбонове волокно, колоїдний графіт, ХМА- обробка, мас-спектральний аналіз.

Стаття поступила до редакції 10.11.2005; прийнята до друку 20.12.2005.

Вступ

Відомо, що карбонові волокна зі структурою, близькою до графітової, та порошки графітів є ефективними наповнювачами полімерних, керамічних та металічних матриць антифрикційних матеріалів [1-4]. Важливою властивістю як карбонових волокон, так і графіту, у порівнянні з іншими волокнистими і дисперсними матеріалами, є збереження високих фізико-механічних властивостей у широкому діапазоні температур [5]. Фізико-хімічні і механічні властивості графітових наповнювачів та порошкових композицій із полімерною, керамічною чи металічною матрицею формуються на всіх етапах виробництва антифрикційних композитів [6].

Наповнювачі у композиті сприймають основне навантаження і саме їх властивості та активність поверхні зумовлюють формування структури з порошковим полімеру та покращення антифрикційних і протизношувальних властивостей модифікованих матеріалів [7]. Перед змішуванням із порошками полімерів дисперсні карбонові волокна і графіт піддають інтенсивній хемо-механічній обробці в псевдозрідженому шарі в ножовій дробарці, у дисмембраторі або дезінтеграторі [7]. Руйнування графітової структури механічним способом завжди супроводжується збільшенням ромбоєдричної структури і зменшенням розмірів структурних елементів графітів [8], або їх збільшенням для волокнистого графіту [7] і зростанням концентрації дефектів, зміною термоелектрорушійної сили [6] та інших властивостей, що призводить до адсорбції води, азоту і кисню з оточуючої атмосфери та утворення кисневих комплексів [9-11]. Складнонапружений стан поверхневого шару, який

реалізується при динамічному контакті при терті та зношуванні моделюють у кульовому млинку [12-14]. Тому, дослідження впливу інтенсивного механічного руйнування, якому піддаються вихідні матеріали, на стан та активність поверхні наповнювача представляє науковий інтерес.

І. Експериментальна частина

Низькомодульне графітоване волокно отримували з тканини ТГН-2м, виготовленої на основі гідратцелюлозного волокна, із температурою кінцевої термообробки в азоті 2673 ± 50 К, піддаючи інтенсивному попередньому подрібненню у ножовій дробарці МРП-1 при числі обертання робочих органів 7000 за хвилину (частота обертання 117 с^{-1} , довжина ножа 0,205 м, відповідно, максимальна лінійна швидкість 78,3 м/с). Після обробки у ножовій дробарці волокна мали об'ємний (масовий) розподіл за законом Вейбулла [15] в межах від 20 до 1200 мкм із основною фракцією 120-160 мкм. Потім, оброблені таким чином волокна (далі вихідні волокна), додатково піддавали інтенсивному механічному руйнуванню у кульовому млинку протягом 70 год. (далі додатково оброблені волокна). Робоча частина камери кульового млинка була виконана з термообробленої сталі 45 (HRC 45-48) діаметром 65 мм і висотою 25 мм; кількість кульок зі сталі ШХ-15 (HRC 60) діаметром $12,7 \pm 0,05$ мм дорівнювало 35; число обертів 20-30 за хвилину; газове середовище – вологе повітря.

Волокно мало відповідні властивості: міцність при розтягуванні $\sigma_b = 0,45\text{-}0,50$ ГПа, модуль пружності $E_b = 30\text{-}50$ ГПа, відносне подовження при розриві 1,2-1,4 %, коефіцієнт теплопровідності 0,15 Вт/м·К,

питома теплоємність 0,84 кДж/кг·К, питомий електричний опір $1 \cdot 10^2$ Ом·мм²/м, коефіцієнт лінійного термічного розширення при 393-1273 К $(2,24) \cdot 10^{-6}$ К⁻¹, діаметр волокна 8-9 мкм, густина 1350 кг/м³, вміст вуглецю 99,2 %, золи 0,5 % та 0,15 % бору і 0,15 % фосфору у вигляді сполук [7, 16].

Структура волокон – турбостратна з параметрами: міжшарова відстань 0,344-0,347 нм, товщина пакету 3-5 нм, протяжність шарів у пакеті більше 8 нм [16]. Поруч із вуглецем, упорядкованим у шарі, має місце певна частина кристалографічного аморфного вуглецю, в якому атоми вуглецю мають інші зв'язки, ніж у плоских шарах [7]. Мала еластичність волокна була передумовою їх чутливості до повторно-змінних деформаційних навантажень та стиранню.

Вихідний колоїдний графіт С-1 отримували шляхом графітизації термоантрациту при 2773 ± 50 К із наступним дробленням на колоїдному млинку (далі вихідний графіт). Він характеризувався вмістом золи 1,5 %, вологістю 0,5 % і тонкістю млива: фракція 1-80 мкм, основна фракція 1-8 мкм, залишок на ситі з отворами 63 мкм менше 0,5 %.

Вихідний графіт характеризувався упорядкованою тривимірною структурою гексагонального типу. Його піддавали інтенсивній механічній обробці в дисмембраторі D-160Z фірми «Alpine» (ФРН) при швидкості обертання робочого органу 22500 обертів за хвилину (частота обертання 375 с⁻¹, діаметр робочих органів 0,16 м, відповідно, максимальна лінійна швидкість 188,4 м/с), загальна кількість круглих штифтів 316, витрата матеріалу 8 кг за годину, 2 цикли дроблення. Мас-спектральний аналіз здійснювали на модифікованому спектрометрі МХ-7301 [17], зі спеціально розробленою вакуум-комутаційною системою напуску газів [18]; діапазон змін за масовими числами 1-400; накладання показань при запису мас-спектрів не більше $\pm 2,5$ %; похибка індикації масового числа в діапазоні масових чисел від 1 до 200 не більше ± 5 а.о.м. За

допомогою форвакуумного та іонного насосів і 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. при 373-1073 К, а при натіканні – $2,2 \cdot 10^{-7}$ - $2 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. при зміні температури випробувань від 373 до 1073 К. Для кожної температури знімали залишковий спектр камери, який складався в основному з масових чисел 1, 2, 12, 16, 18, 28, 44, інтенсивність піків якого складала 0,5-10 % від спектру зразка. Це дозволяло стверджувати про статистичну надійність і точність результатів мас-спектрометричних досліджень. Спектри знімали в діапазоні температур 373-1073 К. Використовували наважки: вихідного вуглецевого волокна – 18 мг, обробленого волокна – 39 мг, вихідного графіту – 49 мг, обробленого графіту 38 мг. Реєстрація й обробка мас-спектрів проводилася з використанням системи обробки даних Д-50 на базі ЕВМ „Нова 2110”.

Результати представляли в системах координат J_i – m/e та J_i/J_{\max} – m/e, де J_i – інтенсивність поліізотопного піку молекулярних іонів; m/e – масове число; J_i/J_{\max} – інтенсивність піку молекулярних іонів відносно максимального піку, %, де J_{\max} – інтенсивність найбільшого піку при заданій температурі.

II. Результати та обговорення

Віднесення масових чисел молекулярних іонів виконано за [19-23] і представлено в табл. 1. У табл. 2 представлені результати мас-спектрального дослідження вихідного та додатково обробленого волокна, для яких характерні масові числа 1, 2, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 26, 27, 28, 29, 32, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 79, 87. Дослідження мас-спектру вуглецевого волокна чітко показує, що інтенсивне механічне руйнування у кульовому млинку веде до збільшення інтенсивності піків, а також до значного розширення діапазону зареєстрованих масових чисел. Це

Таблиця 1

Віднесення масових чисел молекулярних іонів

| Масові числа | Віднесення | Масові числа | Віднесення |
|--------------|--|--------------|--|
| 1 | H | 32 | (O ₂) |
| 2 | H ₂ | 40 | (C ₃ H ₄), (C ₂ O), (CO ₂) |
| 12 | C | 42 | ((CH ₂) ₃), (CO ₂), (C ₂ (H ₂ O)), (C ₂ (OH)) |
| 14 | C, (CH ₂), N | 43 | (CO ₂), (C ₃ H ₇) |
| 15 | (CH ₃), C, (CH ₄) | 44 | (CO ₂) |
| 16 | (CH ₄), O | 45 | (CO ₂), (CO ₂ H) |
| 17 | (H ₂ O), (OH), (CH ₄), O | 56 | ((CO) ₂), (C ₄ H ₈), (C ₃ H ₄ O) |
| 18 | (H ₂ O) | 57 | (C ₄ H ₆) |
| 26 | ((CH ₂) ₂), (CO) | 58 | (C ₄ H ₁₀), (C(OH)) ₂ |
| 27 | (CO), (N ₂), (C ₂ H ₃) | 59 | (C ₄ H ₁₀), (C ₂ O ₂ H ₃), (C(H ₂ O)) ₂ , (C ₃ H ₇ O) |
| 28 | (CO), (N ₂), ((CH ₂) ₂) | 79 | ((C ₂ O) ₂) |
| 29 | (CO), (N ₂), ((CH ₂) ₂), (C(OH)) | 87 | (CO ₂) ₂ |

Таблиця 2

Результати мас-спектрального дослідження вихідного та додатково обробленого волокна ТГН-2м

| Масове число | Інтенсивність основних піків карбонового волокна ТГН-2м, в.о. | | | | | | | |
|-----------------|---|-------|-------|--------|-----------------------------|-------|-------|--------|
| | вихідне волокно | | | | додатково оброблене волокно | | | |
| | 393 К | 573 К | 873 К | 1073 К | 393 К | 573 К | 873 К | 1073 К |
| 1 | 0,08 | 0,16 | 0,21 | 0,3 | 0,1 | 0,18 | 0,54 | 1,31 |
| 2 | 0,1 | 0,12 | 0,38 | 2,55 | 0,11 | 0,21 | 2,37 | 8,8 |
| 12 | 0,02 | 0,03 | 0,07 | 0,4 | 0,1 | 0,47 | 1,17 | 2 |
| 13 | - | 0,01 | 0,01 | 0,015 | 0,01 | 0,035 | 0,43 | 0,95 |
| 14 | 0,04 | 0,05 | 0,07 | 0,4 | 0,09 | 0,15 | 1 | 1,95 |
| 15 | 0,01 | 0,015 | 0,03 | 0,045 | 0,07 | 0,34 | 2,8 | 5,66 |
| 16 | 0,055 | 0,08 | 0,14 | 0,44 | 0,14 | 0,62 | 4,2 | 7,5 |
| 17 | 0,215 | 0,3 | 0,36 | 0,12 | 0,23 | 0,36 | 0,7 | 0,8 |
| 18 | 0,68 | 0,96 | 1,2 | 1,32 | 0,91 | 1,2 | 2,3 | 2,4 |
| 25 | - | - | - | - | - | - | 0,4 | 1 |
| 26 | - | - | 0,03 | 0,04 | 0,09 | 0,36 | 2,2 | 4,7 |
| 27 | - | 0,03 | 0,06 | - | 0,63 | 2,4 | 4,8 | 5,3 |
| 28 | 0,34 | 0,49 | 1,05 | 6,5 | 1 | 4,2 | 14,9 | 35 |
| 29 | - | 0,02 | 0,01 | - | 0,7 | 2,5 | 3,1 | - |
| 32 | 0,035 | 0,04 | 0,03 | 0,01 | 0,065 | 0,05 | 0,05 | 0,05 |
| 38 | - | - | - | - | 0,06 | 0,06 | 0,4 | 0,01 |
| 39 | - | 0,02 | 0,03 | 0,01 | 0,58 | 0,18 | 0,6 | 0,17 |
| 40 | - | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,11 | 1,65 | 3 | 0,6 |
| 41 | - | 0,02 | 0,03 | 0,025 | 1,95 | 0,3 | 0,7 | 0,17 |
| 42 | - | 0,01 | 0,015 | 0,02 | 1,9 | 4,3 | 4,55 | 0,45 |
| 43 | - | 0,02 | 0,02 | 0,01 | 0,84 | 2 | 2,1 | 0,22 |
| 44 | 0,11 | 0,22 | 0,59 | 3,2 | 1,56 | 3,3 | 2,4 | 0,15 |
| 45 | - | - | - | - | 1,17 | 5,85 | 8,75 | 6,4 |
| 51 | - | - | - | - | - | 0,03 | 0,12 | 0,05 |
| 52 | - | - | - | - | - | 0,16 | 0,45 | 0,21 |
| 53 | - | - | - | - | - | 0,18 | 0,48 | 0,24 |
| 54 | - | - | - | - | - | 0,06 | 0,3 | 0,18 |
| 55 | - | - | - | - | - | 0,24 | 0,45 | - |
| 56 | - | - | - | - | - | 0,12 | 0,4 | - |
| 57 | - | - | - | - | - | 0,87 | 0,42 | - |
| 58 | - | - | - | - | - | 2,4 | 1,2 | - |
| 59 | - | - | - | - | - | 3,8 | 1,77 | - |
| 79 | - | - | - | - | - | - | - | 0,69 |
| 87 | - | - | - | - | - | 0,78 | 0,3 | - |

пояснюється тим, що інтенсивне подрібнення волокна призводить до взаємодії поверхневих груп волокна з киснем та іншими газами повітря й додаткового (до технологічного) утворення на поверхні кисневих та інших сполук і комплексів. При хемо-механічній дії відбувається активізація поверхні вуглецевого волокна, що у свою чергу позначається на загальному вигляді мас-спектрограм. Крім того, підвищення температури експозиції від 393 до 1073 К призводить до збільшення інтенсивності піків у мас-спектрі, особливо тих, що відповідають масовим числам 2, 18, 28 та 44 для вихідного волокна та 2, 15, 16, 28 та 45 для обробленого волокна. При температурах 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. 1а,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, при якій він різко знижується до 20 %.

Для додатково обробленого волокна (рис. 1б,г,д,є), яскраво виражених закономірностей не спостерігається, проте при збільшенні 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.

Для вихідного графіту (табл. 3) 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,

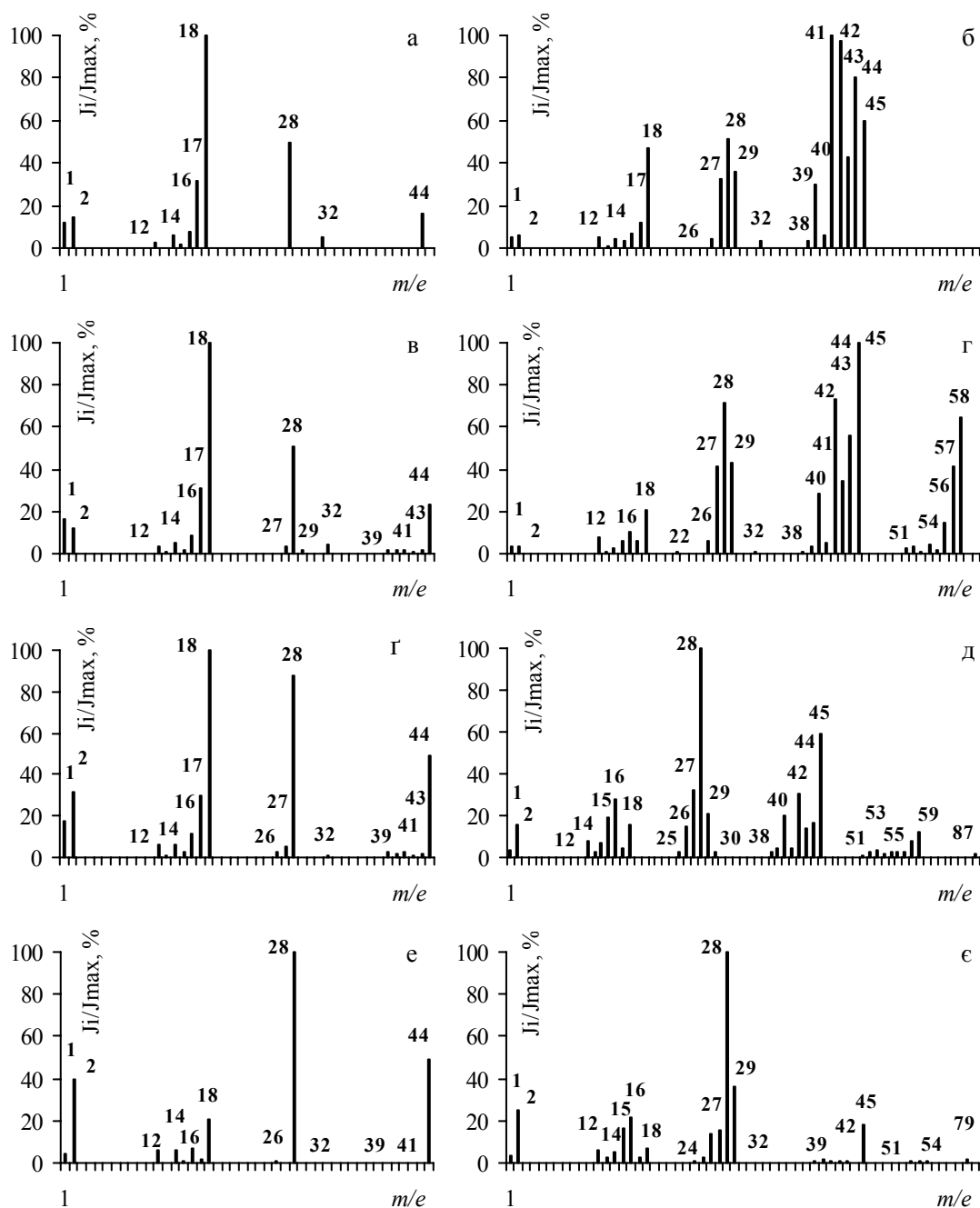


Рис. 1. Розподіл інтенсивностей піків відносно максимального піку у мас-спектрі вихідного (а, в, г, е) та додатково обробленого (б, г, д, е) волокна ТГН-2м при 393 К (а, б); 673 К (в, г); 873 К (г, д); 1073 К (е, е).

43, 44. Результати досліджень показують, що інтенсивна обробка вихідного колоїдного графіту 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 діапазону зареєстрованих масових чисел. Крім того, зі збільшенням температури експозиції від 373 до 873 К інтенсивність піків для вихідного графіту залишається практично незмінною, а для механічно обробленого спостерігається зростання інтенсивностей піків 12, 14, 16, 28, 44 (табл. 3).

Якщо порівняти дані представлені у табл. 2 і 3 бачимо, що інтенсивність газовиділення з поверхні

вуглецевих волокон в кілька 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. 2) показує, що як для вихідного, так і для механічно обробленого 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

Таблиця 3

Результати мас-спектрального дослідження вихідного та обробленого графіту С-1

| Масове число | Інтенсивність основних піків графіту С-1, в.о. | | | | | |
|-----------------|--|-------|-------|-------------------|-------|-------|
| | вихідний графіт | | | оброблений графіт | | |
| | 373 К | 573 К | 873 К | 373 К | 573 К | 873 К |
| 1 | - | - | - | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| 2 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | 0,03 | 0,03 | 0,04 |
| 12 | - | - | - | 0,005 | 0,01 | 0,025 |
| 14 | 0,008 | 0,01 | 0,01 | 0,03 | 0,06 | 0,1 |
| 16 | 0,005 | 0,007 | 0,015 | 0,01 | 0,02 | 0,03 |
| 17 | - | - | - | 0,005 | 0,01 | 0,005 |
| 18 | 0,02 | 0,02 | 0,03 | 0,01 | 0,02 | 0,02 |
| 27 | - | - | - | 0,005 | 0,005 | 0,01 |
| 28 | 0,445 | 0,45 | 0,45 | 0,08 | 0,15 | 0,3 |
| 29 | - | - | - | 0,005 | 0,005 | 0,01 |
| 32 | 0,08 | 0,09 | 0,08 | 0,01 | 0,015 | - |
| 39 | 0,005 | 0,005 | 0,005 | - | - | - |
| 41 | - | - | - | 0,005 | 0,005 | 0,01 |
| 43 | - | 0,005 | 0,01 | 0,005 | 0,005 | 0,01 |
| 44 | 0,013 | 0,013 | 0,013 | 0,01 | 0,015 | 0,085 |

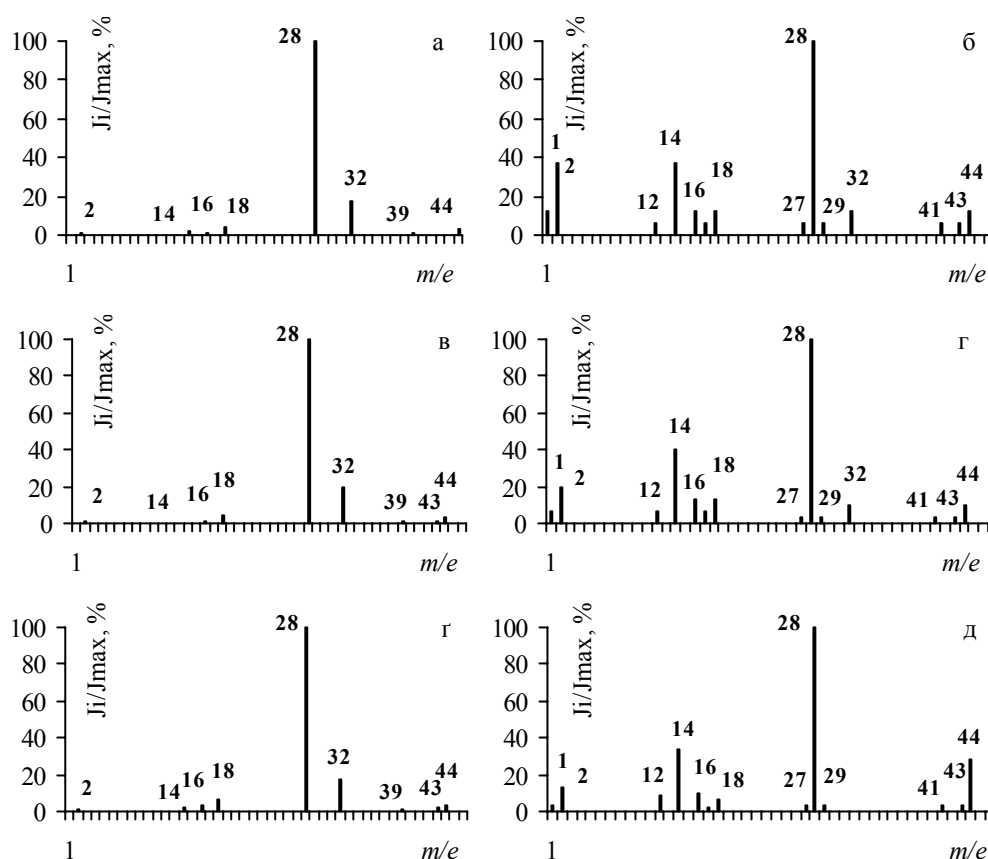


Рис. 2. Розподіл інтенсивностей піків відносно максимального піку в мас-спектрі вихідного (а, в, г) та механічно обробленого (б, г, д) графіту С-1 при 373 К (а, б); 573 К (в, г); 873 К (г, д).

вихідного графіту, а для механічно обробленого графіту має місце незначне зростання внеску інтенсивності піку масового числа 44 та незначне спадання внеску інтенсивності піку 2.

Результати, представлені на рис. 3, показують,

що додаткова механічна обробка призводить до стрімкого зростання співвідношення інтенсивностей піків $E = J(28)/J(44)$, [в.о.], яке віднесено до CO/CO_2 , для додатково обробленого волокна і до зниження співвідношення інтенсивностей піків E для

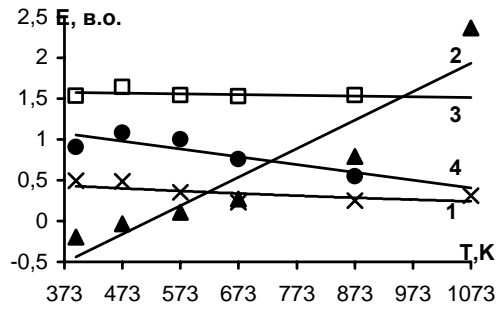


Рис. 3. Залежність співвідношення інтенсивностей піків 28 та 44 від температури мас-спектроскопічних випробувань вихідного (1) і додатково обробленого (2) волокна ТГН-2м та вихідного (3) і обробленого (4) графіту С-1.

обробленого графіту. Останнє підтверджує, що графітоване волокно є більш дефектним через технологію отримання, а також його турбостратну структуру, а механічна дія лише загострює цей процес – зростає дефектність структури і така розвинута поверхня здатна до сорбції газових продуктів.

Оцінка статистичної різниці між двома дисперсіями інтенсивностей піків для вихідних і додатково оброблених волокон та вихідного й обробленого графіту за масовими числами 2, 14, 16, 18, 28, 44 (кількість окремих вибірок) для температур випробувань 393, 473, 573, 673, 873, 1073 К (об'єм кожної вибірки) та за температурами випробувань 393, 473, 573, 673, 873, 1073 К (кількість вибірок) для масових чисел 2, 14, 16, 18, 28, 44 (об'єм кожної вибірки) показала, що розрахунковий критерій Фішера [24] (оцінка статистичної різниці дисперсій) знаходиться в межах $F_{\text{розр.1, 2}} = 6,0 - 1873,7$ (для волокна) та $F_{\text{розр.3, 4}} = 12,3 - 1710,8$ (для графіту) відповідно, що більше табличного $F_{\text{табл.1, 2}} \{\alpha = 0,05; f_1 = f_2 = 5\} = 5,05$ (для волокна) $F_{\text{табл.3}} \{\alpha = 0,05; f_1 = 5; f_2 = 4\} = 6,26$, $F_{\text{табл.4}} \{\alpha = 0,05; f_1 = 4; f_2 = 5\} = 5,19$ (для графіту) [25], де α – рівень значущості, f_1, f_2 – число ступенів вільності для двох дисперсій, що свідчить про статистичну неоднорідність вибірових дисперсій (рівність генеральних дисперсій). Бачимо, що для температур випробувань хемо-механічна

обробка вносить суттєві зміни і найбільший вплив спостерігається для $T = 873$ К як для волокна, так і для графіту.

Але при цьому для масового числа 44 волокна та для масових чисел 16 і 18 графіту розрахунковий критерій Фішера $F_{\text{розр.}} = 1,279$ ($m/e = 44$, волокно); $F_{\text{розр.}} = 2,9687$ ($m/e = 16$, графіт); $F_{\text{розр.}} = 1,5$ ($m/e = 18$, графіт) відповідно, що менше $F_{\text{табл.}} \{\alpha = 0,05; f_1 = f_2 = 5\} = 5,05$. Це вказує на відсутність статистичної різниці між інтенсивностями газовиділень для даних масових чисел.

Аналогічно дана оцінка дисперсій інтенсивностей піків за масовими числами 2, 14, 16, 18, 28, 44 (кількість дисперсій) при об'ємі кожної вибірки за температурами випробувань 393, 473, 573, 673, 873, 1073 К. Виявлено, що цей ряд дисперсій неоднорідний: критерій Кохрана [25] $G_{\text{розр.1}} = 0,7024$ (для вихідного волокна) та $G_{\text{розр.2}} = 0,8777$ (для додатково обробленого волокна) і $G_{\text{розр.4}} = 0,7894$ (для обробленого графіту), що відповідно більше від $G_{\text{табл.1}} \{\alpha = 0,05; k = 6; n = 6\} = 0,4283$, $G_{\text{табл.2}} \{\alpha = 0,05; k = 6; n = 6\} = 0,4283$ і $G_{\text{табл.4}} \{\alpha = 0,05; k = 6; n = 5\} = 0,4520$, де K – кількість вибірок, n – об'єм вибірки; [25]. Для вихідного графіту розсіяння інтенсивностей є однаковим, тобто дисперсії однорідні: $G_{\text{розр.3}} = 0,3524$, що менше табличного $G_{\text{табл.3}} \{\alpha = 0,05; k = 6; n = 5\} = 0,4520$. Із неоднорідності вибірових дисперсій слідує, що

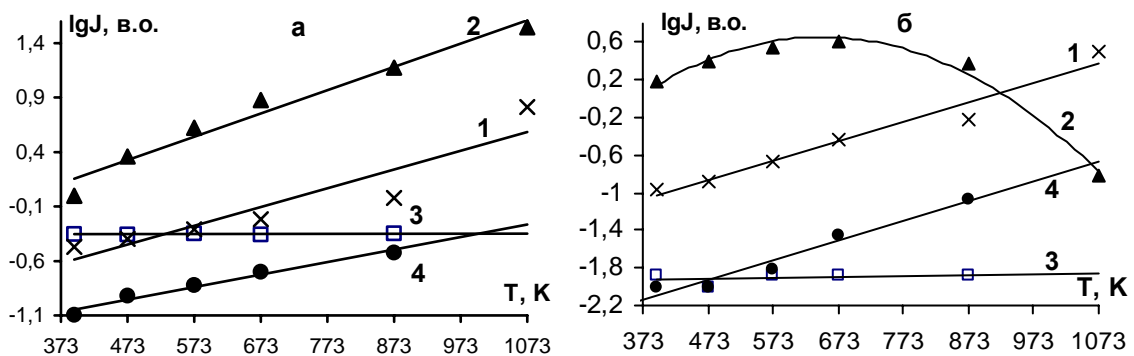


Рис. 4. Залежність зміни інтенсивностей піків газовиділення, що відповідають масовим числам 28 (а) та 44 (б), від температури випробувань для вихідного (1) і додатково обробленого (2) волокна ТГН-2м та вихідного (3) і обробленого (4) графіту С-1.

інтенсивність газовиділення молекулярних іонів є різною, тобто можна стверджувати, що хемо-механічна обробка призводить до утворення нових сполук і комплексів на поверхні матеріалів, які розкладаються з різною швидкістю і при різних температурах.

При порівнянні дисперсій інтенсивностей піків за температурами випробувань 393, 473, 573, 673, 873 К (кількість дисперсій) при об'ємі кожної вибірки за масовими числами 2, 14, 16, 18, 28, 44 знайдено, що дисперсії неоднорідні: $G_{\text{розр.5}} = 0,8910$ (для вихідного волокна), $G_{\text{розр.6}} = 0,8135$ (для додатково обробленого волокна) та $G_{\text{розр.8}} = 0,5233$ (для обробленого графіту), що відповідно більше від $G_{\text{табл.5}} \{\alpha = 0,05; k = 6; n = 6\} = 0,4283$, $G_{\text{табл.6}} \{\alpha = 0,05; k = 6; n = 6\} = 0,4283$ і $G_{\text{табл.8}} \{\alpha = 0,05; k = 5; n = 6\} = 0,4815$. Для вихідного графіту розсіяння інтенсивностей є однаковим, тобто дисперсії однорідні: $G_{\text{розр.7}} = 0,2042$, що менше табличного $G_{\text{табл.7}} \{\alpha = 0,05; k = 5; n = 6\} = 0,4815$. Із неоднорідності вибірових дисперсій слідує, що інтенсивність газовиділення зі зростанням температури змінюється по-різному, це вказує на те, що при механічній обробці на поверхні цих матеріалів відбуваються різноманітні хімічні реакції, які ведуть до утворення ряду нових кисневих сполук і комплексів, а не процеси сорбції газів.

Отже, графіт через власну впорядковану структуру не містив достатньо комплексів на своїй поверхні, проте хемо-механічна обробка спричинила деяке розупорядкування структури, що і привело до додаткового утворення кисневих комплексів.

На рис. 4, показана зміна інтенсивностей газовиділення з волокна і графіту, що відповідають масовим числам 28 та 44. Як видно з рис. 4, зі збільшенням температури випробувань від 393 до 1073 К інтенсивність газовиділення, як правило, зростає, як для волокна так і для графіту. Зниження інтенсивності піку 44 при температурах 873 та 1073 К для додатково обробленого волокна можна пояснити тим, що при механічній дії на його поверхні відбувається низка реакцій, які призводять до утворення комплексів іншої природи, котрі є менш стійкими і розкладаються переважно при нижчих температурах випробувань.

На рис. 5 показана залежність сумарної інтенсивності газовиділення вихідних і додатково оброблених волокна та графіту від температури при мас-спектроскопічних випробуваннях. Як видно з рис. 5, сумарне газовиділення лінійно зростає зі збільшенням температури експозиції, а у випадку

волокна помітне його значне збільшення також і після хемо-механічної обробки.

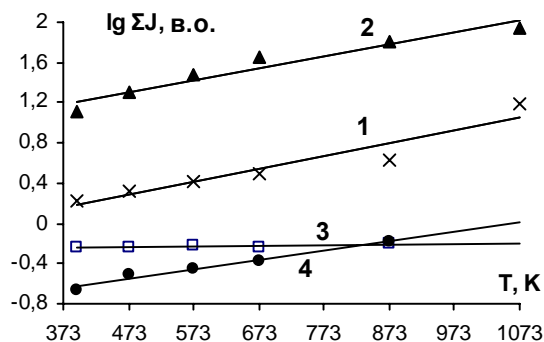


Рис. 5. Залежність інтенсивності сумарного газовиділення вихідного (1) і додатково обробленого (2) волокна ТГН-2м та вихідного (3) і обробленого (4) графіту С-1 при температурах випробувань 393 – 1073 К.

Висновки

1. Інтенсивне механічне руйнування значно впливає на активність поверхні графітованого карбонового волокна з турбостратною структурою. На мас-спектрах це відображається збільшенням інтенсивності ліній спектру та їх різноманітності.

2. На колоїдний графіт із тривимірновпорядкованою структурою інтенсивна механічна обробка впливає значно менше, ніж на графітоване карбонове волокно з двовимірновпорядкованою (турбостратною) структурою. Характерні піки при цьому дещо збільшуються.

3. Співвідношення інтенсивностей піків молекулярних іонів CO/CO_2 після хемо-механічної обробки зі збільшенням температури випробувань для вуглецевого волокна зростає, а для графіту знижується. Це показує, що така обробка призводить до утворення нових комплексів, внаслідок протікання ряду реакцій на поверхні вуглецевих матеріалів, які володіють різною стійкістю і розкладаються з різною швидкістю.

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної і прикладної хімії;
Федоришин О.І. – аспірант кафедри теоретичної і прикладної хімії.

- [1] Г.А. Сіренко, В.П. Сви́дський, В.Д. Герасимов, В.З. Никонов. Антифрикционные термостойкие полимеры. Техника, К. 246 с. (1978).
- [2] Г.А. Сіренко. Антифрикционные карбопластики. Техника, К. 195 с. (1985).
- [3] А. с. 1789521, МКИ C04B35/10, 35/80. Антифрикционный материал. / А.Н. Колесник, И.А. Мандзюк, Г.М. Сорокин, Г.А. Сіренко. 23.01.93. Бюл. №3.
- [4] L. Eliezer, C.H. Romade, H.G. Rylander, R.H. Flowers, M.F. Amateau. High speed tribological properties of graphite fiber (Cu – Sn matrix composites // *Wear*, **49**(1), pp. 119 - 133 (1978).

- [5] В.Свідерський, О. Федоришин. Аналітичний огляд науково-технічних основ і властивостей антифрикційних карбопластиків. 1. Вуглецеві волокна // *Вісник Прикарпат. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія «Хімія»*, (I), сс. 118-132 (2002).
- [6] С.В. Шулепов. Физика углеродных материалов. Металлургия, М. 256 с. (1972).
- [7] Г.О. Сиренко. Створення антифрикційних композитних матеріалів на основі порошків термостійких полімерів та вуглецевих волокон: Дис...докт. техн. наук, Ін-т проблем матеріалознавства ім. Францевича НАНУ, К. 537 с. (1997).
- [8] А.Р. Уббеллоде, Ф.А. Льюис. Графит и его кристаллические соединения. Мир, М. 256 с. (1965).
- [9] P.L. Walker, Y. Sasaki. Carbon. 4, pp. 536-542 (1966).
- [10] Химические и физические свойства углерода. / Под ред. Ф. Уокера. Мир, М. 368 с. (1969).
- [11] В.Ф. Киселев. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. Наука, М. (1970).
- [12] Г.А. Гороховский. Поверхностная активность полимеров и их влияние на износ металлов // *Применение материалов на основе пластмасс для опор скольжения и уплотнений в машинах*. Наука, М. сс. 22-26 (1968).
- [13] Г.А. Гороховский. Полимеры в технологии обработки металлов. Наукова думка, К. 224 с. (1975).
- [14] Г.А. Гороховский. Поверхностное диспергирование динамически контактирующих полимеров и металлов. Наукова думка, К. 224 с. (1972).
- [15] Г.О. Сиренко, О.В. Шийчук. Математичний опис процесу дроблення вуглецевих волокон для наповнення полімерів // *Композиційні полімерні матеріали*, 25(1), сс. 49-53 (2003).
- [16] В.Г. Морозов, Н.М. Черненко, А.Т. Каверов, Г.А. Сиренко. Графитированная ткань // *Сб. «Применение синтетических материалов»*. Картя Молдовеняскэ, Кишинев, сс. 56-60 (1975).
- [17] О. І. Федоришин. Мас-спектральний аналіз низькомодульних вуглецевих волокон, отриманих із віскозних волокон // *Тез. допов. Звітньої науков. конф. Прикарпат. ун-ту ім. В. Стефаника. Секція «Хімія»*. 15-23 квітня 2003 р., с. 36 (2003).
- [18] О. Федоришин. Мас-спектральний метод дослідження вуглецевих волокон і карбопластиків, отриманих за ХМА-технологією // *Вісник Прикарпат. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія «Хімія»*. (II), сс. 64-69 (2002).
- [19] И.В. Крагельский, И.М. Любарский, А.А. Гусляков и др. Трение и износ в вакууме. Машиностроение, М. 216 с. (1973).
- [20] Д.Г. Флом, А.Д. Халтнер, К.А. Галин. Трение и раскалывание ламеллярных тел в глубоком вакууме // *Новое о смазочных материалах*. Химия, М. сс. 201-222 (1967).
- [21] Р.А. Хмельницкий, И.М. Лукашенко, Е.С. Бродский. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. Химия, М. 280 с. (1980).
- [22] T.J. Chark, R.E. Woodley, D.R. De Halas. Gas-Graphite Systems // *Harford Laboratories General Electric Company*. (14), pp. 83-108 (1972).
- [23] J. Shapiro. Oxidative characteristics of carbon fibers and graphites // *10-th Biennial Conf. Carbon Amer. Carbon Comm. And Lehigh Univ. Bechlenem*, pp. 83-84 (1971).
- [24] М.Н. Степнов. Статическая обработка результатов механических испытаний. Машиностроение, М. 232 с. (1972).
- [25] Л.С. Зажигаев, А.А. Кишьян, Ю.И. Романиков. Методы планирования и обработки результатов физического эксперимента. Атомиздат, М. 232 с. (1978).

Н.О. Sirenko, O.I. Fedoryshyn

The gas distinguished from the carbon fillers in the deep vacuum

Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

The research by mass-spectrum method of the influence chemo mechanical till on the properties of the surface graphitized carbon fiber and graphite. It is shown how a processing influences on intensity of the characteristic points and on the distribution of the intensities in the mass-spectrum. It is producing the mass-spectrums of the carbon fibers in the range of temperature 393-1073 K.