

Г.О. Сіренко, О.І. Федоришин

Газовиділення з графітованих карбонових волокон, покритих піровуглецем

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

За допомогою мас-спектрального аналізу досліджено вплив покриття піровуглецем на газовиділення із поверхні графітованого карбонового волокна. Показано, що така обробка волокон впливає на інтенсивність характерних піків. Приведено мас-спектри карбонових волокон у діапазоні температур випробувань 393 – 673 К.

Ключові слова: карбонове волокно, піровуглець, мас-спектральний аналіз.

Стаття постуила до редакції 26.12.2006; прийнята до друку 15.03.2007.

Вступ

Ефективними наповнювачами полімерних, керамічних та металічних матриць антифрикційних матеріалів є карбонові волокна зі структурою, близькою до графітової [1-4]. У порівнянні з іншими волокнистими і дисперсними матеріалами важливою властивістю карбонових волокон є збереження високих фізико-механічних властивостей у широкому діапазоні температур [5]. Проте, до їх недоліків відносять високу чутливість до дії кисню. Для підвищення стійкості карбонових волокнистих матеріалів до дії кисню повітря на вуглецевий матеріал наносять із газової фази речовини, стійкі до дії O_2 , наприклад піровуглець, пірографіт, карбіди і нітриди бору та ін. [1].

Оскільки наповнювачі у композиті сприймають основне навантаження, тому саме їх властивості та активність поверхні зумовлюють формування структури з порошком полімеру та покращення антифрикційних і протизношувальних властивостей модифікованих матеріалів [6].

У роботах [7-11] показано, що як технологія виготовлення, так і технологія хемо-механічної обробки волокон значно впливають на їх властивості та стан поверхні. Одним із методів, який дозволяє зробити висновки про такі зміни у процесі технологічної обробки волокон, є мас-спектральний аналіз. Так, у [7] знайдено, що низькомодульні волокна у порівнянні з високомодульними при однакових умовах та температурі випробувань характеризуються меншою інтенсивністю піків молекулярних іонів і що діапазон виявлених піків у них значно вужчий. Також досліджено [8], що хемо-

механічна обробка (ХМА-технологія) низькомодульних волокон веде до значного зростання інтенсивностей зареєстрованих піків.

Тому, мета роботи полягала в тому, щоб дослідити як вплине покриття піровуглецем поверхні низькомодульних графітованих волокон на газовиділення з їх поверхні при відсутності іонів H^+ та H_2^+ і температурах випробувань 393-673 К.

I. Експериментальна частина

Гідратцелюлозну тканину просочували 20 %-вим водним розчином антипіренів $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O + (NH_4)_2HPO_4$ (1:1) і відпалювали в середовищі природного газу при температурі 773 К, далі при 1123 К, а потім у середовищі азоту при температурі 2673 ± 50 К зі швидкістю протягування тканини через руркову піч опору „Таммана” 10 м/год. [12]. Таким чином, було отримано низькомодульну графітовану тканину ТГН-2м, яка містить 96-99,5 % С, 0,5-1,2 % золи, 0,2-0,3 % В, 0,1-0,2 % Р у вигляді сполук [12]. Цю тканину при 1123 К покривали 12 % піровуглецю, який утворювався із захисного середовища природного газу, і таким чином, отримували низькомодульну карбонову тканину ТМП-3 із покриттям піровуглецем, основа якої мала кінцеву температуру термообробки 2673 К. Об'єктом дослідження були волокна тканини ТМП-3, які мали відповідні властивості: міцність при розтягуванні $\sigma_b = 0,50-0,55$ ГПа, модуль пружності $E_b = 35-55$ ГПа, відносне подовження при розриві 1,5 %, діаметр волокон 8 мкм [6,12].

Мас-спектральний аналіз проводили для

виявлення інтенсивності газовиділення та розподілу інтенсивностей молекулярних іонів у спектрі. Мас-спектральний аналіз здійснювали на модифікованому спектрометрі МХ-7303 зі спеціально розробленою вакуум-комутаційною системою напуску газів [13]; 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. Спектрометр МХ-7303 дозволяв знімати мас-спектри без іонів H^+ та H_2^+ , які відповідають пікам маси 1 та 2 на мас-спектрограмах. 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. Реєстрація й обробка мас-спектрів проводилася з використанням системи обробки даних Д-50 на базі ЕВМ „Нова 2110”.

Результати представляли в системах координат $J_i/J_{\max} \sim m/e$, $\log J(28/44) \sim T$, та $\log \Sigma J_i \sim T$, де J_i – інтенсивність поліізотопного піку молекулярних іонів; m/e – масове число; $\log J(28/44)$ – десятковий логарифм інтенсивності піків молекулярних іонів CO^+ та CO_2^+ , T – температура випробувань, К, $\log \Sigma J_i$ – десятковий логарифм сумарної інтенсивності піків молекулярних іонів.

Таблиця 1

Результати газовиділення у високому вакуумі з волокон тканини ТМП-3

Масове число	Інтенсивність основних піків карбонового волокна ТМП-3, в.о.				Масове число	Інтенсивність основних піків карбонового волокна ТМП-3, в.о.			
	393 К	473 К	573 К	673 К		393 К	473 К	573 К	673 К
11	0,50	-	1,00	2,10	59	1,30	1,40	0,60	0,50
12	-	0,30	-	-	60	2,40	0,20	-	-
13	0,50	0,30	0,15	-	61	0,35	-	-	-
14	1,20	0,60	0,25	0,60	62	0,15	0,10	-	-
15	2,00	1,10	0,70	2,70	63	0,60	-	-	-
16	4,30	2,10	0,70	2,70	67	0,15	0,10	-	-
17	9,10	8,90	3,70	15,90	68	0,20	0,15	-	-
18	0,05	-	-	-	69	0,10	0,10	-	-
19	0,05	-	-	-	70	1,80	0,90	0,40	0,50
26	0,60	0,40	0,20	0,40	71	0,40	0,60	0,10	0,20
27	1,80	1,60	0,60	2,10	72	1,40	0,90	0,30	0,30
28	4,40	6,00	10,40	26,40	73	0,70	0,60	0,25	0,20
29	2,70	1,50	0,75	1,90	74	1,10	0,60	0,20	0,10
30	0,90	0,20	-	-	75	0,10	-	-	6
31	1,30	0,15	-	-	76	0,20	0,15	-	-
32	0,60	0,20	-	-	78	0,10	-	-	-
33	0,15	-	-	-	80	-	-	-	0,10
34	0,10	-	-	-	81	0,20	0,30	0,10	0,15
39	-	0,10	-	-	82	0,10	0,20	0,10	0,10
40	0,10	1,30	0,60	1,20	83	0,40	0,35	0,15	-
41	1,10	0,55	0,30	0,30	84	0,10	0,10	-	0,20
42	0,40	2,30	1,15	2,10	85	0,70	0,45	0,15	0,10
43	2,40	0,95	0,50	0,90	86	0,40	0,30	0,15	0,20
44	1,30	2,10	0,85	0,60	87	0,70	0,40	0,15	0,10
45	3,05	6,30	2,85	21	88	0,35	0,25	-	-
46	5,65	0,25	-	-	89	0,60	0,30	-	-
47	1,05	-	-	-	95	-	-	0,10	0,30
48	0,15	-	-	-	96	0,40	-	-	-
50	0,10	-	-	-	97	0,10	-	-	0,10
52	-	0,10	-	-	98	0,20	-	-	-
53	0,10	0,15	-	-	99	0,10	-	-	0,10
54	0,15	0,10	-	-	100	0,40	-	-	-
55	0,10	0,50	-	0,20	101	0,30	-	-	-
56	0,30	0,40	-	0,10	102	0,50	-	-	-
57	0,30	1,70	0,70	0,90	103	0,30	-	0,10	-
58	2,30	1,00	0,50	0,70	104	0,10	-	-	-

II. Результати та обговорення

Віднесення масових чисел молекулярних іонів виконано за [10,14-18]. У табл. 1 представлені результати газовиділення у глибокому вакуумі з волокон тканини ТМП-3, що отримані мас-спектральним методом. Дослідження мас-спектру карбонового волокна чітко показало, що нанесення піровуглецю привело до збільшення інтенсивності (табл. 1), а також до значного розширення діапазону зареєстрованих масових чисел (рис. 1). Кількість зареєстрованих масових чисел при температурі 393 К

зросла вдвічі (в порівнянні з волокном ТГН-2м на яке піровуглець не наносили [10]), але зі збільшенням температури випробувань до 673 К ця кількість значно зменшилась за рахунок зникнення більшості піків із незначною інтенсивністю. Бачимо, що більшість комплексів і сполук із поверхні волокна розкладаються вже при 493 К. Це може бути наслідком того, що карбонові волокна покрили піровуглецем і, таким чином захистили їх від реакцій із навколишнім середовищем, зокрема з киснем повітря, який здатен до утворення комплексів більшої стійкості. Крім того, мас-спектри знімали без

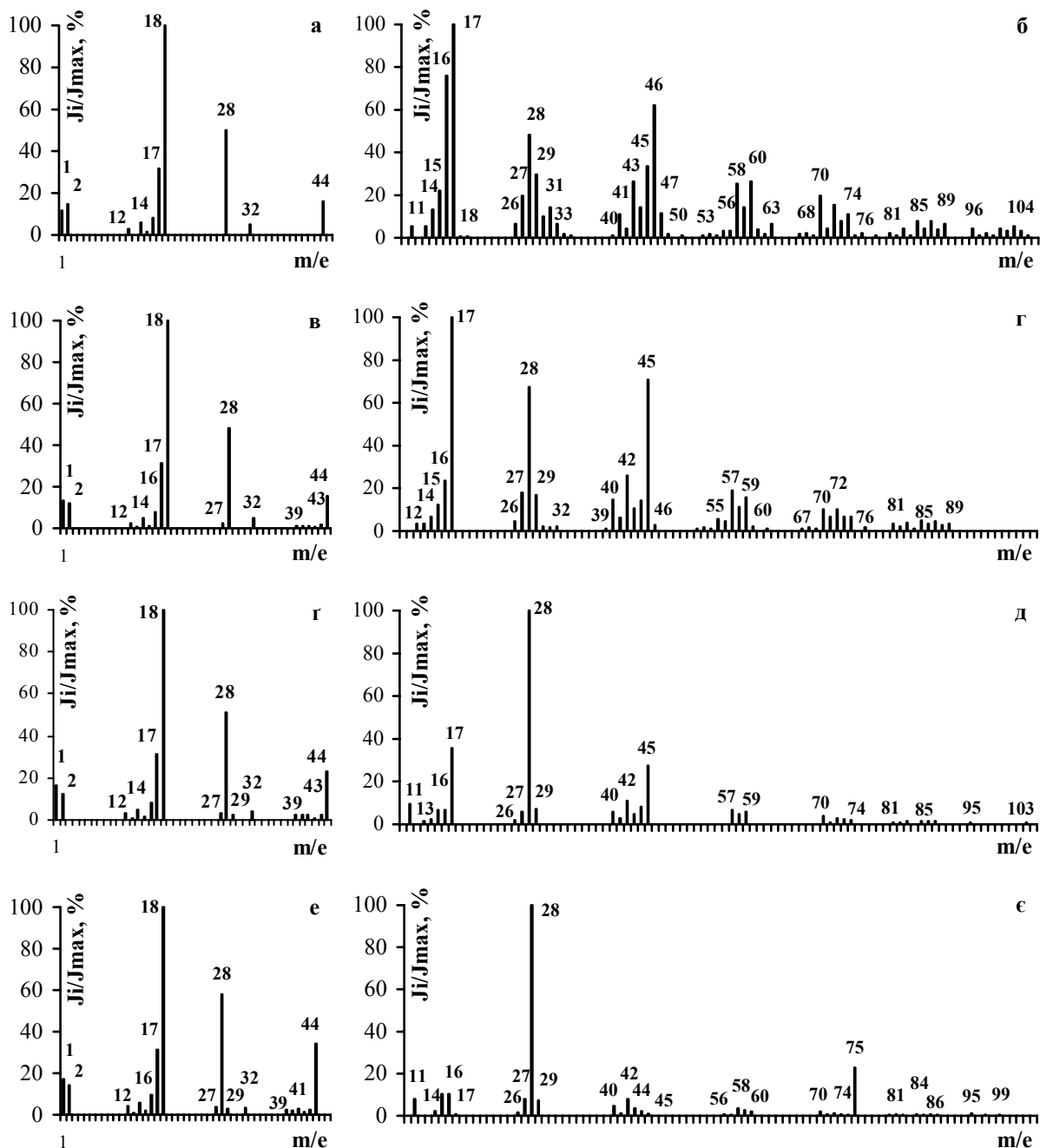


Рис. 1. Розподіл інтенсивностей піків відносно максимального піку у мас-спектрі графітованого волокна ТГН-2м (а, в, г, е) та волокна ТМП-3 із покриттям піровуглецем (б, г, д, е) при 393 К (а, б), 473 К (в, г), 573 К (г, д) і 673 К (е, е).

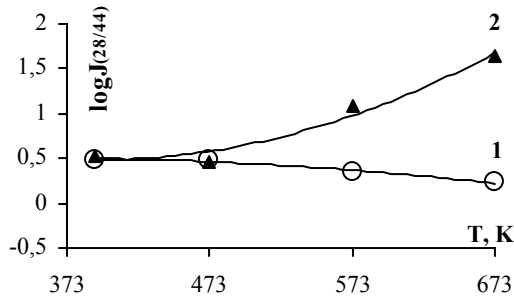


Рис. 2 Залежність співвідношення інтенсивностей газовиділення молекулярних іонів 28 та 44 від температури мас-спектрокопічних випробувань із волокон ТГН-2м (1) та ТМП-3 (2) у напівлогарифмічних координатах.

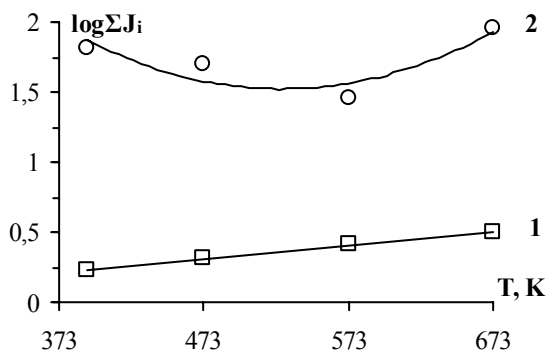


Рис. 3. Залежність сумарного газовиділення з карбонових волокон ТГН-2м (1) та ТМП-3 (2) від температури випробувань.

іонів N^+ та H_2^+ (рис. 1), що дозволило виключити можливість вторинних реакцій у газовій фазі, які відбуваються за їх участю. У результаті цього був отриманий більш насичений за молекулярними іонами спектр.

Підвищення температури експозиції від 393 до 673 К привело до збільшення інтенсивності піків молекулярних іонів, що відповідають масам 11, 17, 28, 45 (їх відносять до C^+ , CH_4^+ , CO^+ , CO_2^+ відповідно) та до зменшення інтенсивності піків, що відповідають масам 13, 14 (N^+ , CH_2^+), 58, 59 ($C_4H_{10}^+$), 72 ($C_2(O)_3^+$, $C_3H_7CHO^+$), 74 ($C_4H_9OH^+$), 87 ($(CO_2)_2^+$) (табл. 1) [10,13-17]. Крім того, піки молекулярних іонів 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 при всіх температурах випробувань, порівняно з газовиділенням із волокна ТГН-2м (рис. 1). 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, має досить незначну інтенсивність.

Зі зростанням температури випробувань співвідношення інтенсивностей газовиділення молекулярних іонів 28 та 44 із волокон ТМП-3 збільшується, тоді як із волокон ТГН-2м зменшується (рис. 2).

На рис. 3 показана залежність сумарної

інтенсивності газовиділення із волокон ТМП-3 та ТГН-2м від температури при мас-спектрокопічних випробуваннях. Як видно з рис. 3, сумарне газовиділення із волокна покритого піровуглецем має нелінійну залежність (крива 2). Така закономірність зумовлена тим, що інтенсивне газовиділення із поверхні волокон ТМП-3 відбувається при 493 К, а далі його інтенсивність знижується і при 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 значна.

Оцінювали однорідність ряду вибірових дисперсій (рівність генеральних дисперсій) за масовими числами 14, 15, 16, 17, 28, 32, 44 для температур випробувань 393, 473, 573, 673 К. Розрахунковий критерій Фішера (оцінка статистичної різниці дисперсій) $F_{розр.1} = 2000$ та $F_{розр.2} = 1264$ для волокон ТГН-2м та ТМП-3 відповідно, що значно більше табличного значення критерію Фішера $F_{табл.}\{\alpha = 0,05; f_1 = 3 f_2 = 3\} = 9,28$ [19], де α – рівень значущості критерію, f_1, f_2 – число ступенів вільності при розрахунку дисперсій двох рядів інтенсивностей. Ступінь неоднорідності ряду дисперсій [9] за критерієм Фішера становить $\psi_1 = 215,5$ та $\psi_2 = 136,3$ для волокон ТГН-2м і ТМП-3 відповідно. Розрахунковий критерій Кохрена (оцінка статистичної різниці дисперсій) $G_{розр.1} = 0,4637$ та $G_{розр.2} = 0,7788$, що більше табличного значення критерію Кохрена $G_{табл.}\{\alpha = 0,05; k = 7; n = 4\} = 0,4307$ [19], де k – число дисперсій, n – об'єм вибірки. Ступінь неоднорідності ряду дисперсій [9] за критерієм Кохрена становить $\psi_1 = 1,08$ та $\psi_2 = 1,80$ відповідно для волокон ТГН-2м і ТМП-3.

Розрахунковий критерій Фішера для осереднених рядів дисперсій волокон ТГН-2м та ТМП-3 $F_{розр.} = 4366$, що значно більше табличного значення критерію Фішера $F_{табл.}\{\alpha = 0,05; f_1 = f_2 = k \cdot (n - 1) = 21\} = 2,085$ [19]. Ступінь неоднорідності об'єднаних рядів дисперсій за критерієм Фішера становить $\psi = 2094$.

Це дозволяє стверджувати про наявність суттєвої статистичної різниці між інтенсивностями газовиділень із волокон ТМП-3 та ТГН-2м за масовими числами.

Оцінювали однорідність ряду дисперсій за температурами випробувань 393, 473, 573, 673 К для масових чисел 14, 15, 16, 17, 28, 32, 44. Розрахунковий критерій Фішера для волокна ТГН-2м $F_{розр.1} = 3,41$, що менше табличного значення критерію Фішера $F_{табл.}\{\alpha = 0,05; f_1 = 3 f_2 = 3\} = 9,28$ [19], що говорить про однорідність вибірових дисперсій (рівність генеральних дисперсій), а для волокна ТМП-3 $F_{розр.2} = 11,71$, що більше табличного значення, і ступінь неоднорідності ряду дисперсій волокна ТМП-3 за критерієм Фішера становить $\psi_2 = 1,26$. Розрахунковий критерій Кохрена для волокна ТГН-2м $G_{розр.1} = 0,4284$, що менше табличного значення критерію Кохрена

$G_{\text{табл.}} \{ \alpha = 0,05; k = 4; n = 7 \} = 0,5365$ [19], а для волокна ТМП-3 $G_{\text{розра.2}} = 0,757$, що більше табличного, і ступінь неоднорідності ряду дисперсій волокна ТМП-3 за критерієм Кохрена становить $\psi_2 = 1,41$.

Розрахунковий критерій Фішера для осереднених рядів дисперсій волокон ТГН-2м та ТМП-3 $F_{\text{розра.}} = 1185$, що значно більше табличного значення критерію Фішера $F_{\text{табл.}} \{ \alpha = 0,05; f_1 = f_2 = k \cdot (n - 1) = 24 \} = 1,98$ [19]. Ступінь неоднорідності осереднених рядів дисперсій за критерієм Фішера становить $\psi = 598$.

Оцінка статистичної різниці між дисперсіями волокон ТМП-3 та ТГН-2м за температурами випробувань 393 – 673 К показала, що для масових чисел 14, 15, 16, 17, 28, 32, 44 розрахунковий критерій Фішера знаходиться в межах $F_{\text{розра.}} = 33,56 – 35334$, що значно більше табличного $F_{\text{табл.}} \{ \alpha = 0,05; f_1 = 3 f_2 = 3 \} = 9,28$ [19], де α – рівень значущості критерію, f_1, f_2 - число ступенів вільностей при розрахунку дисперсій двох рядів інтенсивностей; $F_{\text{розра.}}$ і $F_{\text{табл.}}$ – розрахункове та табличне відповідно. Це дозволяє стверджувати про наявність суттєвої статистичної різниці між інтенсивностями газовиділень із волокон ТМП-3 та ТГН-2м, за інтегральним температурним параметром у межах 393 – 673 К.

Оцінка статистичної різниці між дисперсіями волокон ТМП-3 та ТГН-2м за масовими числами 14, 15, 16, 17, 28, 32, 44 показала, що для температур 393 – 673 К $F_{\text{розра.}} = 454,9 – 2095,15$, що суттєво

більше $F_{\text{табл.}} \{ \alpha = 0,05; f_1 = 6, f_2 = 6 \} = 4,28$ [19].

Висновки

1. Процес покриття карбонових волокон піровуглецем значною мірою сприяє зростанню інтенсивності газовиділення молекулярних іонів, збільшенню насиченості спектру та росту співвідношення $\text{CO}^+/\text{CO}_2^+$. Для волокон, покритих піровуглецем, вплив температури на газовиділення із поверхні значний.

2. Встановлено суттєву статистичну різницю між інтенсивностями газовиділень волокон ТГН-2м та ТМП-3 за інтегральним температурним параметром у межах 393-673 К та за масовими числами 14, 15, 16, 17, 28, 32, 44. Оцінка статистичної різниці рядів дисперсій інтенсивностей газовиділень із волокон ТГН-2м та ТМП-3 за масовими числами показала, що для температур випробувань 393-673 К характерна неоднорідність дисперсій інтенсивностей газовиділення.

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. Свидерский, 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 С04В35/10, 35/80. Антифрикционный материал / А.Н. Колесник, И.А. Мандзюк, Г.М. Сорокин, Г.А. Сіренко. 23.01.93. Бюл. №3.
- [4] L. Eliezer, С.Н. Romade, Н.Г. Rylander, R.Н. 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] Г.О. Сіренко. *Створення антифрикційних композитних матеріалів на основі порошків термостійких полімерів та карбонових волокон*: Дис...докт. техн. наук, Ін-т проблем матеріалознавства ім. Францевича НАНУ, К. 537 с. (1997).
- [7] 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).
- [8] Г.О. Сіренко, О.І. Федоришин. Вплив інтенсивної хемо-механічної обробки на поверхневі властивості вуглецевих волокон і графітів // *Вопросы химии и химической технологии*, (1), сс. 134-140 (2004).
- [9] Г.О. Сіренко, О.І. Федоришин. Вплив операції видалення поверхневих проміжних сполук та термомеханічної дії на активність поверхні частково-карбонізованих вуглецевих волокон, отриманих із гідратцелюлози // *Полімерний журнал*, **26**(2), сс. 93-101 (2004).
- [10] Г.О. Сіренко, О.І. Федоришин, Л.Я. Мідак. Вплив температури термообробки на газовиділення з карбонових волокон у високому вакуумі // *Фізика і хімія твердого тіла* **7**(2), сс. 274-288 (2006).
- [11] Г.О. Сіренко, О.І. Федоришин. Газовиділення з вуглецевих наповнювачів у глибокому вакуумі // *Фізика і хімія твердого тіла* **6**(4), сс. 632-639 (2005).
- [12] В.Г. Морозов, Н.М. Черненко, А.Т. Каверов, Г.А. Сіренко. Графитированная ткань // *Сб. «Применение синтетических материалов»*. Картя Молдовеняскэ, Кишинев сс. 56-60 (1975).
- [13] О. Федоришин. Мас-спектральний метод дослідження карбонових волокон і карбопластиків, отриманих за ХМА-технологією // *Вісник Прикарпат. ун-ту ім. Василя Стефаника. Серія «Хімія»*. (II), сс. 64-69 (2002).

- [14] И.В. Крагельский, И.М. Любарський, А.А. Гусяков и др. *Трение и износ в вакууме*. Машиностроение, М. 216 с. (1973).
- [15] 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).
- [16] Р.А. Хмельницький, И.М. Лукашенко, Е.С. Бродський. *Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений*. Химия, М. 280 с. (1980).
- [17] T.J. Chark, R.E. Woodley, D.R. De Halas. Gas-Graphite Systems // *Harford Laboratories General Electric Company*. (14), pp. 83-108 (1972).
- [18] 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).
- [19] Л.С. Зажигает, 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 Fibers was Pyrocarbon-Plated

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

The research by mass-spectrum method of the influence of pyrocarbon-plated on the gas distinguished from surface of the graphitized carbon fiber. It is shown how a tread of fibers influences on intensity of the characteristic points. It is adding the mass-spectrums of the carbon fibers in the range of temperature 393-673 K.