

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ



ВІСНИК
ПРИКАРПАТСЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ

ХІМІЯ
ВИПУСК II



Івано-Франківськ
2002

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**ВІСНИК
ПРИКАРПАТСЬКОГО
УНІВЕРСИТЕТУ**

ХІМІЯ

ВИПУСК II



Київ
Українська видавнича спілка
2002

ББК 541
В53

Вісник Прикарпатського університету ім. В. Стефаника. Серія "Хімія". – К.: Українська видавнича спілка, 2002. - Вип.ІІ.

У Віснику вміщені статті з питань неорганічної, органічної, фізичної, колоїдної, аналітичної хімії, хімії високомолекулярних сполук, корозії металів та хімічного опору матеріалів, хімічної технології і технології пластичних мас, композиційних матеріалів та методів дослідження в хімії, хімічної технології, а також огляди та рецензії. Вісник адресується науковцям, викладачам, аспірантам, студентам університетів.

The bulletin holds dealing with the questions of inorganic, organic, physical, colloidal and analytical chemistry, chemical technology, chemistry of plastics, composition of metals and chemical resistance of materials, technology of plastics, composite materials, analysis review of science, review of articles and monographs. For scientists, instructors, post-graduates, students.

Друкується за ухвалою Вченої ради Прикарпатського університету ім. Василя Стефаника.

Редакційна рада: д-р філол. н., проф. Грещук В. В. (голова ради), д-р філол. н., проф. Кононенко В. І., д-р іст. н., проф. Кутутяк М. В., д-р юрид. н., проф. Луць В. В., д-р філол. н., проф. Матвіїшин В. І., д-р фіз.-мат. н., проф. Остафійчук Б. К., д-р пед. н., проф. Ступарик Б. М., д-р хім. н., проф. Фреїк Д.М., д-р тех. н., проф. Хабер М. В.

Редакційна колегія: д-р тех. н., проф. Хабер М. В. (головний редактор), д-р хім. н., проф. Лавренко В. О., д-р хім. н., проф. Лісняк С. С., д-р тех. н., проф. Мельник П.І., д-р фіз.-мат. н., проф. Остафійчук Б. К., д-р хім. н., проф. Пих З. Г., д-р тех. н., проф. Сіренко Г. О. (заст. гол. редактора), канд. хім. н., доц. Тарас Т. М. (відповід. секретар), д-р хім. н., проф. Фреїк Д. М., д-р хім. н., проф. Шийчук О. В.

Адреса редакційної колегії:

76000 Івано-Франківськ, вул. Галицька, 201
Прикарпатський університет ім. Василя Стефаника

Видається з 1995 р.

© Прикарпатський університет ім. Василя Стефаника

Неорганічна хімія

Іван Костів, Ольга Хацевич

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОЧИЩЕННЯ РОЗЧИНІВ ПРИРОДНОГО БІШОФІТУ ВІД СУЛЬФАТІВ У МЕТАСТАБІЛЬНИХ УМОВАХ

Вступ

Розчин природного бішофіту Дніпровсько-Донецької западини містить до 1,2 % йонів SO_4^{2-} із Полтавської і до 1,8 % із Ніжинської площі покладів. Поклади бішофіту залягають у вигляді лінзовидних пластів. За попередніми підрахунками, запаси бішофіту тільки на території Ніжина становлять 1,34 млрд. т і Полтавської - 6 млрд.т. Добувають бішофітовий розчин шляхом подачі в свердловину води і циркулювання розчину до досягнення концентрації 28-30 % [1, с.4]. Великі кількості бішофітових розчинів видобувають у Голландії з концентраціями до 32 % MgCl_2 та 0,25 % йонів SO_4^{2-} , та на Волгоградському родовищі (з концентраціями 32 % MgCl_2 та 0,3 % йонів SO_4^{2-}), природний бішофіт, кристалічний вигляді видобувають у Китаї, який містить біля 98 % $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і менше 0,1 % йонів Ca^{2+} . Отже, із відомих покладів бішофітових руд тільки в Україні вони мають значний вміст сульфатних мінералів у вигляді кізериту $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – інші бішофітові породи містять домішки кальцій хлориду.

Основними багатотонажними споживачами магній хлориду є виробництва металічного магнію і магній оксиду. У меншій мірі він використовується для виготовлення магнезійного цементу, для боротьби з пилоутворення і обледеніння, в гірничих та дорожніх роботах, як дефоліант, бальнеологічний препарат тощо.

Найвищі вимоги до якості магній хлориду ставлять виробництва металічного магнію і магній оксиду. Для виробництва металічного магнію сировина повинна містити менше 0,04 % йонів SO_4^{2-} , а для магній оксиду – не вище 0,7 % йонів Ca^{2+} .

В процесі переробки полімінералів калійних руд утворюються вихідні хлормagneїєві розчини, на яких працював єдиний в Україні

Магнієвий завод в Калуші. Очищення магнійхлоридної сировини від сульфат-йонів здійснюють шляхом їх осадження розчином кальцій хлориду і наступним випарюванням. Після обробки розчину магній хлориду калійного виробництва розчином CaCl_2 , знесульфачений розчин містить 0,12-0,15 % йонів SO_4^{2-} [2, с.5]. Наступним випарюванням у прямокутній двохкорпусній вакуум-випарній установці (ЗВУ) концентрацію йонів SO_4^{2-} знижують до 0,07 %.

Багаторічний досвід випарювання розчинів калійних виробників показує, що концентрацію до 0,07 % SO_4^{2-} досягають при концентрації 22 % MgCl_2 і 10 % CaCl_2 . Такі розчини, які використовують у виробництві магнію, є недостатньо очищеними від йонів SO_4^{2-} , а для виробництва магній оксиду ці розчини теж є малопродатні через високий вміст домішок йонів Ca^{2+} . Концентрація йонів Ca^{2+} в розчині при цьому досягала 3,6 %. Вміст сульфат-йонів знижується за рахунок висолоючої дії великого надлишку CaCl_2 .

Відомо [3, с.351], що розчинність гіпсу в магнійхлоридних розчинах зростає з підвищенням температури та зі зниженням концентрації MgCl_2 і має максимум при концентрації 120 г/л розчину MgCl_2 і температурі 60°C [3, с.351]. В розчинах NaCl і KCl розчинність гіпсу має максимум при концентрації 140 і 130 г/л розчину відповідно. Ці домішки в розчинах магній хлориду також спричиняють зниження розчинності гіпсу.

Експериментальна частина

Дослідження процесу очищення здійснювали на лабораторних установках в ізотермічному режимі. Вихідним для дослідження брали розчин природного бішофіту Східно – Полтавської площі покладів такого складу: 0,13 % K^+ ; 7,38 % Mg^{2+} ; 0,43 % Na^+ ; 21,55 % Cl^- ; 1,04 % SO_4^{2-} ; 69,47 % H_2O .

Осадження сульфат – йонів здійснювали 24,42 %-им розчином CaCl_2 в двостінному термостатованому реакторі з мішалкою при температурі 90±0,1 °С. Знесульфачений розчин відділяли від гіпсу і випарювали в ізотермічних умовах. У процесі випарювання відбирали проміжні і кінцеві проби рідких фаз і аналізували їх на вміст йонів: K^+ , Na^+ - полуменево-фотометричним, Mg^{2+} і Ca^{2+} - комплексометричним, Cl^- - меркуриметричним, SO_4^{2-} - гравіметричним методами. Температури випарювання змінювали в різних дослідах від 60 ± 0,5 до 115 ± 0,5 °С.

Процес знесульфачення схематично можна зобразити так:



1. В першій серії дослідів для знесульфачення взяли 100 % CaCl_2 від стехіометричного співвідношення. В наступних дослідах знесульфачування проводили з надлишком осаджувача, а саме: 105, 110, 120, 130, 150, 200, 275 %. Результати, що отримані при знесульфаченні бішофітового розчину, занесені в табл. 1.

З табл. 1 видно, що, збільшуючи кількість введеного кальцій хлориду від 100 до 275 % можна досягнути зменшення концентрації SO_4^{2-} -йонів від 0,35 % до 0,09 %. Але при цьому зростає концентрація Ca^{2+} -йонів від 0,12 % при введенні 100 % осаджувача і до 0,62 % (при введенні 275 % CaCl_2 від стехіометричного співвідношення).

Зменшення концентрації сульфат-йонів введенням розчину осаджувача з надлишком пояснюється пониженням розчинності гіпсу (CaSO_4), чому сприяє висолоюча дія однойменного йону, тобто Ca^{2+} . Проте введенням надлишкової кількості CaCl_2 , як видно з табл.1, не можливо досягнути зниження концентрації сульфат-йонів до 0,07 %. Крім того в розчині зростає концентрація йонів кальцію, що є небажаним для подальшої технологічної переробки. Отже, при проведенні першої серії дослідів бажаних результатів не досягнуто.

Таблиця 1

Результати дослідження при знесульфачуванні бішофітового розчину

Концентрація CaCl_2 , (%) від стехіометрич. співвідно-шення)	Склад знесульфачених розчинів (%)						
	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	Cl^-	SO_4^{2-}	H_2O
0	0,13	7,35	—	0,43	21,55	1,04	69,47
100	0,12	7,20	0,12	0,46	21,84	0,35	69,91
105	0,11	7,30	0,12	0,42	22,05	0,29	69,71
110	0,11	7,22	0,12	0,52	22,08	0,25	69,70
115	0,11	7,19	0,12	0,68	22,17	0,24	69,49
120	0,11	7,22	0,13	0,66	22,25	0,23	69,40
130	0,11	7,06	0,24	0,68	22,02	0,18	69,71
150	0,12	7,02	0,31	0,20	21,85	0,16	69,99
200	0,12	6,85	0,30	0,74	21,70	0,10	70,27
275	0,11	6,77	0,62	0,27	21,29	0,09	70,85

Збільшивши кількість CaCl_2 можна досягнути вмісту SO_4^{2-} до 0,07 % за аналогією з діючим виробництвом, але такого завдання в цих дослідах

не було поставлено, бо необхідно було вивчити розчини з низькою концентрацією йонів SO_4^{2-} і Ca^{2+} .

2. В другій серії дослідів знесульфачені розчини з різними надлишками осаджувача відділяли від осаду гіпсу і випарювали в ізотермічних умовах. В процесі випарювання відбирали проби рідких фаз при різних ступенях випарювання та аналізували їх. За ступінь випарювання α приймали співвідношення маси випареної води до маси вихідного розчину. Отримані результати занесені в табл. 2.

Як видно з табл. 2, концентрація йонів SO_4^{2-} у випареному розчині залежить від ступеня випарювання. Дослідні дані показують, що зі збільшенням α , концентрація сульфат-йонів знижується. Максимальна концентрація сульфат-йонів спостерігається при випарюванні розчину знесульфаченого 200 % $CaCl_2$. Тут спостерігається зниження концентрації SO_4^{2-} до 0,04 % та зростання концентрації Ca^{2+} -йонів до 0,65 % при ступені випарювання 21,6 %. Позитивні результати отримані при випарюванні розчину знесульфаченого 150 % $CaCl_2$ від стехіометричного співвідношення. З табл. 2 видно, що при $\alpha = 7,3$ % концентрація SO_4^{2-} дорівнює 0,16 %, а Ca^{2+} - 0,28 %, а при $\alpha = 22$ % концентрація SO_4^{2-} -йону знижується до 0,05 %, а концентрація Ca^{2+} зростає до 0,28 %. Випарювання знесульфачених розчинів можна досягнути значного зниження концентрації SO_4^{2-} -йонів при збільшенні концентрації йонів Ca^{2+} в бішофітовому розчині на величину меншу, ніж у виробничих розчинах.

Отже, випарювання знесульфачених розчинів дає кращі результати, ніж лише процес знесульфачення.

Продовження табл. 2

105	7,5	0,13	7,74	0,14	0,46	23,46	0,27	67,80
	15,0	0,16	8,57	0,15	0,35	25,78	0,23	64,76
	18,7	0,18	9,04	0,22	0,17	27,04	0,19	63,16
	22,5	0,19	9,51	0,24	0,14	28,42	0,18	61,32
	25,2	0,22	9,63	0,15	0,06	28,49	0,17	61,28
110	7,4	0,16	7,73	0,29	0,33	23,67	0,27	67,50
	11,2	0,17	8,15	0,15	0,32	24,53	0,21	66,47
	14,9	0,20	8,56	0,14	0,19	25,59	0,16	65,16
	18,6	0,18	8,91	0,18	0,01	26,38	0,15	64,19
	22,3	0,21	9,38	0,24	0,14	28,09	0,14	61,80
115	25,3	0,22	9,47	0,23	0,01	28,16	0,11	61,80
	7,4	0,13	7,70	0,17	0,50	23,51	0,20	67,79
	14,9	0,14	8,59	0,20	0,32	25,91	0,17	64,67
	18,9	0,14	8,96	0,19	0,19	26,79	0,14	63,59
	22,3	0,16	9,46	0,22	0,22	28,39	0,12	61,43
120	25,3	0,19	9,55	0,19	0,16	28,52	0,12	61,27
	7,4	0,14	7,91	0,22	0,47	24,17	0,21	66,88
	11,1	0,14	8,10	0,24	0,43	24,72	0,16	66,21
	15,1	0,15	8,51	0,17	0,50	25,94	0,12	64,61
	18,5	0,16	8,97	0,28	0,24	27,12	0,10	63,13
130	22,3	0,17	9,41	0,26	0,16	28,25	0,09	61,63
	25,2	0,18	9,89	0,23	0,39	29,85	0,08	59,38
	7,4	0,11	7,65	0,22	0,73	23,81	0,18	67,30
	11,1	0,12	8,02	0,22	0,70	24,84	0,18	65,92
	14,8	0,13	8,54	0,22	0,51	26,10	0,16	64,34
150	18,5	0,13	8,75	0,38	0,66	27,28	0,10	62,70
	22,2	0,12	9,39	0,20	0,36	28,38	0,09	61,43
	7,3	0,11	7,63	0,28	0,90	24,14	0,16	66,78
	11,0	0,13	8,09	0,28	0,52	24,67	0,13	66,27
	14,6	0,14	8,36	0,28	0,73	26,09	0,09	67,31
200	18,3	0,14	8,81	0,27	0,47	27,01	0,07	63,23
	22,0	0,16	9,27	0,28	0,60	28,59	0,05	61,05
	7,2	0,13	7,41	0,34	0,59	23,20	0,08	68,25
	10,8	0,14	7,89	0,34	0,56	24,57	0,07	66,43
	14,4	0,14	8,15	0,69	0,46	25,37	0,06	65,79
	18,0	0,15	8,55	0,60	0,40	26,75	0,05	63,50
	21,6	0,16	9,07	0,65	0,07	27,85	0,04	62,16

Таблиця 2

Результати досліджень при випарюванні знесульфачених бішофітових розчинів

Концен-трація $CaCl_2$ (%)	Ступінь випарювання (%)	Склад рідких фаз, мас. %						
		K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	Cl^-	SO_4^{2-}	H_2O
1	2	3	4	5	6	7	8	9
100	7,5	0,11	7,98	0,13	0,85	24,67	0,35	65,91
	15,1	0,13	8,51	0,13	0,66	25,94	0,35	64,28
	18,8	0,13	8,63	0,11	0,66	26,28	0,31	63,88
	22,6	0,13	9,52	0,10	0,45	28,58	0,23	60,99
	25,6	0,16	9,61	0,09	0,42	28,82	0,23	60,67

3. Для збільшення висолюючої дії на гіпс у третій стадії дослідів додавали до розчинів перед випарюванням відпрацьований електроліт магнієвого виробництва, KCl та KCl+NaCl. До бішофітового розчину, знесульфаченого 150 % CaCl₂ від стехіометричного співвідношення, додавали KCl, отриману суміш випарювали, при цьому відбирали проміжні і кінцеві проби рідких фаз, визначаючи вміст йонів. Отримані результати занесли в табл. 3.

Таблиця 3

Випарювання розчину знесульфаченого 150 % CaCl₂ і насиченого KCl

Ступінь випарювання α (%)	Склад рідких фаз (%)						
	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Cl	SO ₄ ²⁻	H ₂ O
0	1,58	6,78	0,31	0,53	22,42	0,14	68,26
3,6	1,60	7,04	0,28	0,58	23,29	0,13	67,08
7,2	1,68	7,36	0,33	0,41	24,11	0,12	65,99
10,7	1,73	7,66	0,31	0,46	25,09	0,11	64,64
14,4	1,20	8,07	0,40	0,49	26,02	0,09	63,73
18,0	0,81	8,54	0,33	0,40	26,79	0,07	63,06
Після охолодження випареного розчину :							
	0,13	9,17	0,35	0,23	27,81	0,06	62,25

З табл. 3 видно, що концентрація йонів SO₄²⁻ знижується від 0,13 % (при ступені випарювання 3,6 %) і до 0,07 % (при ступені випарювання 18 %), але при цьому в розчині різко збільшується концентрація K⁺-йонів до 1,6 % при α = 3,6 % і до 0,81 % при α = 18. При охолодженні випареного розчину концентрація K⁺ знижується до 0,13 %, Ca²⁺ - до 0,35 %, а SO₄²⁻ - до 0,06 % за рахунок кристалізації солей.

4. Наступну серію досліджень проводили, використовуючи знесульфачений розчин 150 % CaCl₂, до якого додавали NaCl+KCl і випарювали. При випарюванні теж відбирали проміжні і кінцеву проби, аналізували їх на вміст йонів. Отримані дані занесені в табл. 4. З табл. 4 видно, що вміст сульфат-йонів знижується при випарюванні від 0,13 % (при α=7,2) до 0,05 % (при α=21,6 %).

Також був проведений дослід з введенням у розчин знесульфачений 150 % CaCl₂ відпрацьованого електроліту магнієвого виробництва. Склад електроліту такий: 25 % NaCl, 70 % KCl, 3 % CaCl₂, 1-2 % MgCl₂, до 1 %

нерозчинних домішок. При використанні цього електроліту та при випарюванні до α = 25 % вдалося досягнути практично повного знесульфачення розчину. Та концентрація йонів Ca²⁺ в цьому розчині зростає до 1,47 %. Тому і цей підхід до очищення бішофітових розчинів не є ефективним.

Таблиця 4

Випарювання розчину, знесульфаченого 150 % CaCl₂ і насиченого NaCl+KCl

Ступінь випарювання α (%)	Склад рідких фаз (%)						
	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Cl	SO ₄ ²⁻	H ₂ O
0	1,51	6,74	0,26	1,02	22,95	0,16	67,36
7,2	1,57	7,41	0,26	0,84	24,70	0,13	65,09
10,7	1,69	7,75	0,27	0,82	25,79	0,11	63,57
14,4	1,13	8,25	0,32	0,58	26,47	0,09	63,16
18,0	1,71	8,65	0,34	0,33	26,93	0,07	62,97
21,6	0,13	9,17	0,35	0,23	27,81	0,05	62,26

Ще одну серію досліджень проводили, використовуючи знесульфачений 200 % CaCl₂ розчин, в який теж ввели KCl+NaCl і випарили. Отримані при цьому результати занесені в табл. 5.

Як видно з табл. 5 вміст сульфат-йонів ще до випарювання розчину знизився до 0,09 %, а при випарюванні до α = 21,6 % концентрація SO₄²⁻ зменшилася до 0,04 %. Зменшення концентрації SO₄²⁻-йонів при введенні KCl, або KCl+NaCl чи електроліту, пояснюється тим, що розчин стає насиченим, а як відомо в насичених розчинах розчинність гіпсу падає і він переходить в осад. Саме це сприяє зниженню концентрації сульфат-йонів в розчинах, в які вводили електроліт, або хлориди.

Таблиця 5

Випарювання розчину знесульфаченого 200 % CaCl₂ і насиченого KCl+NaCl

Ступінь випарювання, α (%)	Склад рідких фаз (%)						
	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Cl	SO ₄ ²⁻	H ₂ O
0	1,43	6,80	0,32	0,94	20,75	0,09	70,47
7,2	1,74	7,29	0,35	0,87	24,74	0,08	64,93
10,7	1,72	7,56	0,40	0,88	25,62	0,07	63,76
14,4	1,42	8,03	0,42	0,43	26,08	0,07	63,56
18,0	0,96	8,42	0,43	0,29	26,58	0,05	63,27
21,6	0,50	8,81	0,48	0,42	27,60	0,04	62,15

3. При очищенні бішофітового розчину від залишкового вмісту сульфатів треба вибрати оптимальну температуру випарювання, при якій би проходило найповніше знесульфачення. Досліджуючи вплив температури випарювання на вміст сульфат-йонів, провели ще одну серію дослідів, використовуючи при цьому розчин знесульфачений 200 % CaCl₂. Цей розчин випарювали до $\alpha = 21,6$ при 60, 80, 100, 115 °С. Стримані результати занесені в табл. 6.

Таблиця 6
Вплив температури випарювання на залишкову концентрацію SO₄²⁻

Температура випарювання t, °С	Концентрація йонів С, %						
	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ O
60	0,41	8,085	0,42	0,35	27,29	0,07	63,37
80	0,50	8,810	0,48	0,42	27,60	0,04	62,15
100	0,68	8,79	0,51	0,59	27,73	0,03	61,67
115	0,75	8,70	0,56	0,64	27,94	0,02	61,39

Як видно з табл.6 при підвищенні температури випарювання вміст сульфат-йонів знижується від 0,07 % (при 60 °С) до 0,02 % (при 115 °С)

Отже, максимального очищення природних бішофітів від сульфат-йонів можна досягнути випарюванням при температурі 115 °С розчину знесульфаченого 200 % CaCl₂ до $\alpha = 21,6$.

Висновки

1. Зі збільшенням надлишку осаджувача (CaCl₂), на знесульфачення, від 0 до 275 %, залишкова концентрація сульфат-йонів знижується від 1,04 до 0,09 %.
2. Випарювання знесульфаченого розчину призводить до ще більшого зниження концентрації сульфат-йонів. І випарований розчин з більшим надлишком осаджувача має нижчу концентрацію сульфатів. Найнижчого вмісту йонів SO₄²⁻ досягається при обезсульфаченні розчину 200 % CaCl₂ та випарюванні до $\alpha = 21,6$ % і рівне 0,04 %.
3. Введення в знесульфачуваний розчин KCl і NaCl не впливає на залишкову концентрацію сульфатів, а додавання електроліту призводить до значного зниження вмісту сульфат-йонів, аж до 0,01 %. Та при

використанні такого електроліту спостерігається значне зростання вмісту йонів Ca²⁺, при $\alpha = 25$ рівний 1,47 %.

4. Підвищення температури випарювання знесульфаченого розчину веде до зниження концентрації SO₄²⁻ йонів, так при 60° С вміст сульфат-йонів рівний 0,07 %, а при 115° С – знижується до 0,02 %.

1. Проект дослідно-промислової експлуатації бішофітових свердловин Східно-Полтавської площі ДГП "Полтавнафтогазгеологія" // Звіт НДІ "Галургія". – Калуш, 1998. – С.5
2. Лунькова Ю.Н., Хабер Н.В. Производство концентрированных калийных удобрений из полимерных руд. – К.: Техника, 1980. – 158с.
3. Штернин Е.Б. Растворимость гипса в водных растворах солей // Известия СФХА. – 1969. – Т. XVII. - № 1 -С.351.

Kostiv I., Chatsevuch O. The experiment of purification process of natural mineral (bishofit) from sulphates in changeable conditions The experiment of purification process of natural mineral (bishofit) from sulphates was carried out on the laboratory installation in the isothermal conditions. The process includes the bishofit purification from SO₄²⁻ with the solution of CaCl₂ when we can observe the separation of crystal gups and evaporation of clear solution. As a result we have got a solution of MgCl₂ with the concentration of 32 – 34 % and of SO₄²⁻ with the concentration of 0,04 % and less. Tabl.6, Litr. 3.

Тетяна Татарчук, Ігор Перкатюк, Семен Лісняк

АНТИСТРУКТУРА ЯК ОСНОВА КРИСТАЛОКВАЗІХІМІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ШПІНЕЛЬНИХ ФЕРИТІВ

Вступ

На сьогоднішній день в хімії твердого тіла одним з найважливіших завдань є дослідження дефектного стану, тобто визначення природи та концентрації дефектів, які в більшості випадків визначають властивості кристалічних речовин. На протязі останніх десяти років нами виконуються дослідження хімії стехіометричних та нестехіометричних сполук. Встановлено, що новим і перспективним в цій галузі є метод кристалоквазіхімії [13, с.1913].

У даній статті розглядаються шпінельні ферити, зокрема літєвий, нікелевий, магнісвий та ін. Існує низка робіт з дослідження механізму утворення шпінельних феритів [3, с.1001; 4, с.117; 6, с.1272; 7, с.365; 9, с.124; 10, с.2196; 11, с.96; 15, с.1; 16, с.1920; 17, с.918; 20, с.1696; 21, с.1529; 22, с.20; 23, с.167; 25, с.120], проте ці роботи є, в певній мірі, застарілими і не завжди відповідають вимогам сучасної науки.

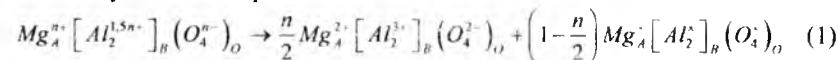
Метою даної роботи є застосування теоретичного підходу до вивчення дефектного стану, нестехіометрії, механізмів реакцій за участю шпінельних феритів в системах тіл: тверде – тверде, тверде – рідина, тверде – газ. Кристалоквазіхімія дає принципово нові можливості при вивченні реакційної здатності і каталізу, при дослідженні фізичних властивостей кристалів, особливо магнітних, електричних та оптичних. Актуальність цієї статті полягає ще й у тому, що виникла потреба експериментального обґрунтування деяких теоретичних положень кристалоквазіхімії.

В основі досліджуваних неорганічних сполук лежить структура благородної шпінелі, кристалохімічна формула якої $Mg_A^{2+} [Al_B^{3+}]_B (O_4^{2-})_O$.

В складі елементарної комірки шпінелі вісім формульних одиниць; кисень утворює тетраедричні (А) та октаедричні (В) пустоти, в яких розташовуються магній і алюміній. Кисень, як і магній, знаходиться в тетраедрах (один магній і три алюмінію). За даними [24, с.112], заряд магнію в оксиді рівний +1,18, алюмінію +1,53, тому магній, алюміній і кисень у шпінелі знаходяться в іонно-атомному стані. Нерозривність

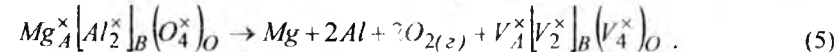
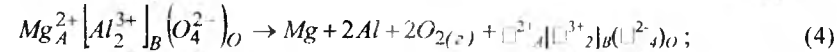
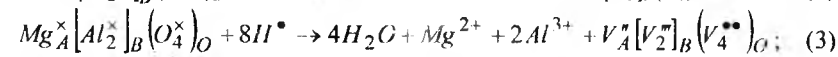
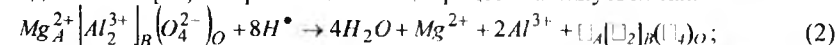
існування іонів чи атомів в таких сполуках підкреслюється вставкою "квазі" і тому відносно науки застосовується термін "кристалоквазіхімія". Використання цього терміну обґрунтоване ще й тим, що один з розділів хімії, який включає дефектні стани, які записуються символікою Вінка-Крегера, називається квазіхімією [8, с.29]. Проте в квазіхімії дефекти розглядаються без врахування кристалічної структури та її координаційних полієдрів.

Позначивши заряд магнію через $n+$, шпінель можна записати у вигляді суми іонних кристалічних і атомних квазіхімічних складових:



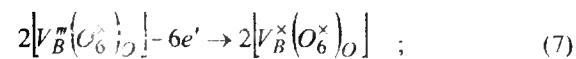
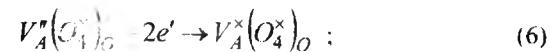
Тут і в подальшому знаки (\times) означають нульовий ефективний заряд, (\bullet) – заряд один плюс, (\ominus) – заряд - один мінус; кристалохімічна вакансія позначається знаком (\square), а квазіхімічна – літерою V.

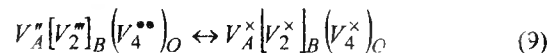
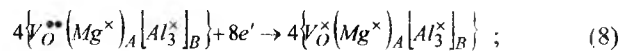
Утворення стехіометричних дефектів за Шоткі, кристалохімічних і квазіхімічних вакансій можна записати за схемою виділення з решітки шпінелі іонів або атомів. Експериментально виділення іонів можна спостерігати, наприклад, при розчиненні шпінелі в кислоті, виділення атомів відбувається в процесах високотемпературного вуглетермічного відновлення [12, с.54]. Схематично ці процеси запишуться так:



Звичайно, такий запис є умовним: плюс на іонних вакансіях означає зниження електронної густини на кисневому оточенні, мінус показує збільшення електронної густини на металічному тетраедрі. Негативні заряди на атомних вакансіях А і В – наслідок збільшення електронної густини на кисневих полієдрах, позитивні заряди на кисневих вакансіях – результат зменшення електронної густини на металічних надрешітках.

Перерозподіл зарядів на атомних вакансіях шпінелі можна зобразити схемою:

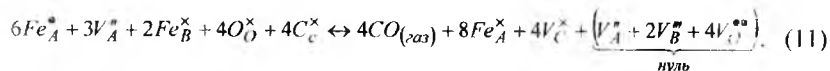




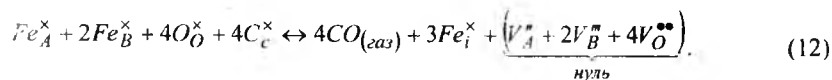
У даному випадку вакансії – це “пусті” вузли (вакуум) кристалічної решітки шпінелі:



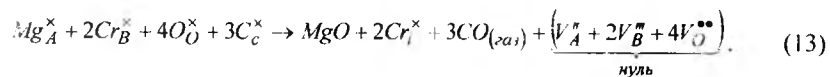
Такий кристалічний вакуум можна назвати *антишпінелідом*, оскільки у вузлах, де повинні бути іони, їх немає; заряд вакансій чисельно рівний, але протилежний за знаком кристалохімічним складовим [18, с.5]. Наявність вакансій в металічній і кисневій надрешітках в еквівалентних кількостях, які відповідають шпінелі, експериментально спостерігалась при вуглетермічному відновленні хромшпінеліду [12, с.54]:



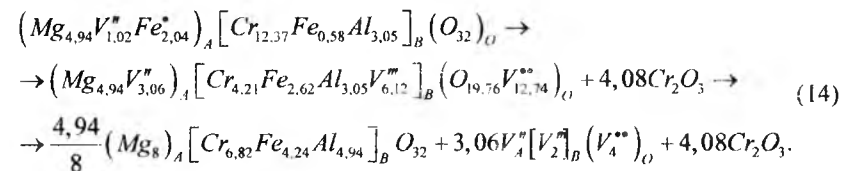
З підвищенням температури проходить одночасно відновлення в еквівалентних співвідношеннях тетраедричного і октаедричного заліза за рівнянням:



У подальшому відновлюється тільки хром за рівнянням:

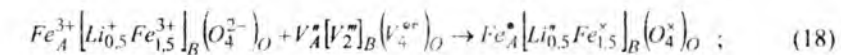
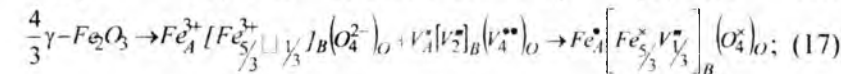
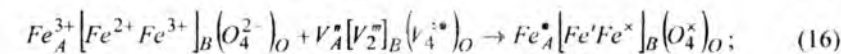
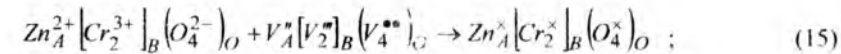


Кількісні вимірювання показали, що при відновленні стехіометричної шпінелі проходить утворення вакансій і їх анігіляція. До цих вимірювань входила визначення кількості виділеного кисню – ступінь відновлення, кількості виділених металів (Fe, Cr, Mg) з тетраедричних і октаедричних позицій (хімічний і кількісний пулюй-рентгенофазовий аналіз), а також параметрів елементарних комірок [12, с.73; 15, с.1]. Утворення антишпінелі та її анігіляцію спостерігали експериментально при нагріванні нестехіометричної фази на повітрі, коли із шпінелі виділялась фаза Cr₂O₃ [2, с.150]:



Результати кристалохімічних досліджень хромшпінелідів Білозерського синклінорію Українського щита наведені в [5, с.139]. Експериментально встановлено: наявність стехіометричних та нестехіометричних (з дефіцитом кисню) хромшпінелідів; для нестехіометричних хромшпінелідів встановлена природа дефектів – це вакансії кисню (аніонні вакансії) і вкорінене залізо (III); визначена їх концентрація; розраховані кристалохімічні параметри – період решітки, міжатомні відстані, кут направленості хімічного зв'язку, ступінь оберненості, аніонний параметр. Отримані дані дозволяють прогнозувати фізико-хімічні властивості хромшпінелідів – електропровідність, магнітні та оптичні властивості, реакційну здатність, каталітичні властивості, а також удосконалювати і розробляти технологічні процеси.

Для отримання кристалохімічного складу необхідно антишпінель сумістити з кристалохімічними складовими [18, с.5]. Це можна розглянути на прикладі нормальної та оберненої шпінелі, а також шпінелі з гетерогенним заміщенням та катіонними вакансіями:



Кристалохімічний склад, на відміну від кристалохімічного, дає нову важливу інформацію: дані про хімічні елементи і вакансії, донори і акцептори, а також їх кристалографічні позиції, а це значною мірою визначає фізичні та хімічні властивості матеріалів. Так, з кристалохімічної формули магнетиту невідомо, що є акцептором – тетраедричне чи октаедричне залізо. Кристалохімічний склад однозначно показує, що

акцептором є тетраедричне залізо, в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ і у фериті літію донорами виступають відповідно октаедричні вакансії та літій.

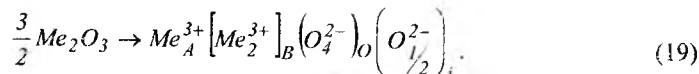
Теоретична частина Механізм взаємодії в системі двох тіл

1. На основі методу кристалоквазіхімії розглядаємо взаємодію в системі *тверде-тверде* на прикладі впливу домішок Me_2O_3 та MeO у шпінелі на фізико-хімічні властивості.

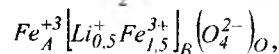
При взаємодії шпінелі з Me_2O_3 спостерігатимуться два випадки:

- 1) стехіометрія за металом;
- 2) стехіометрія за киснем.

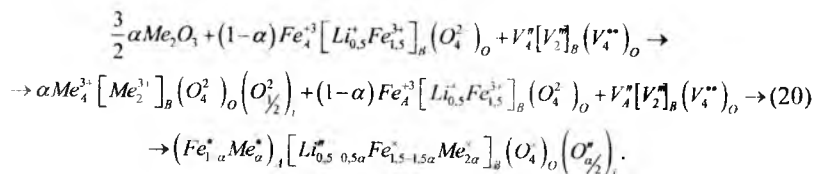
В першому випадку запишемо домішку Me_2O_3 в структурі шпінелі на стехіометрію за металом:



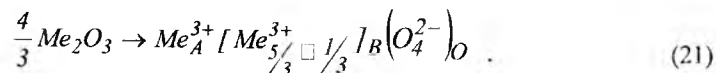
При введенні Me_2O_3 в кількості $\frac{3}{2}\alpha$ в структуру шпінелі, наприклад,



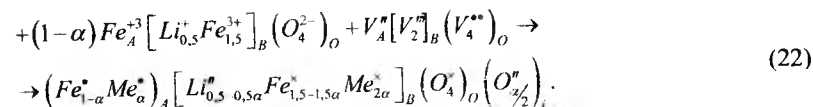
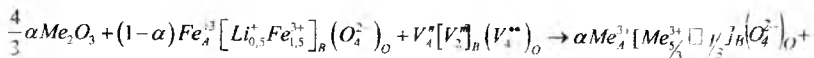
відбувається утворення дефектної структури за схемою:



У другому випадку запишемо домішку Me_2O_3 в структурі шпінелі на стехіометрію за киснем:

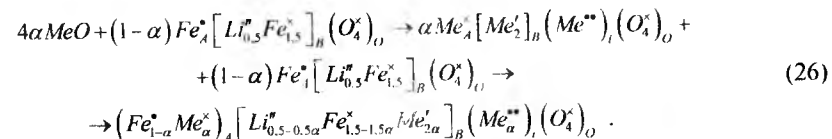
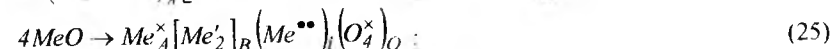
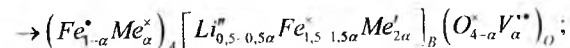
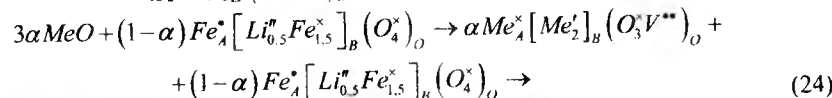


Тоді дефектна фаза утворюватиметься за схемою:



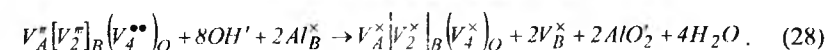
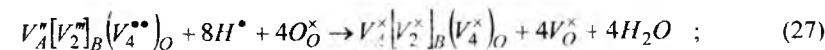
Отже, домішка Me_2O_3 в літєвій шпінелі призводить до утворення дефектної структури, а також до появи $(\text{Me}')_A$ – акцептора і $(\text{O}')_i$ або $(V^{**})_B$ – донора, які, у свою чергу, можуть визначати електричні, оптичні властивості, реакційну здатність цих сполук.

Аналогічно розглянемо домішку MeO в шпінелі:



Тобто, домішка MeO в структурі шпінелі призводить до утворення дефектної фази та до появи $(\text{Me}')_B$ – донора і $(V^{**})_O$ або $(\text{Me}^{**})_i$ – акцептора.

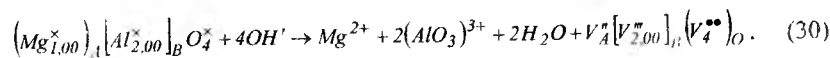
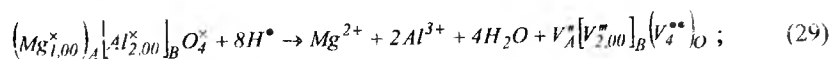
2. Процеси розчинення шпінелі в кислотах і лугах (*система тверде-рідина*) за участю антиструктури запишуться так:



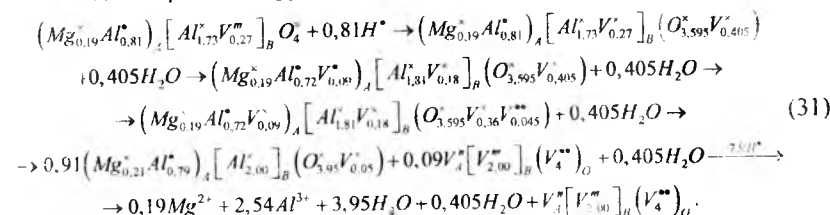
Тут іони водню адсорбуються на катіонних вакансіях, відновлюються і взаємодіють з киснем шпінелі, іони гідроксиду реагують з аніонними вакансіями і октаедричним алюмінієм.

При цьому здійснюється відновлення вакансій і виділення метаалюмінатного аніону [13, с.1916].

В роботі [18, с.7] на основі квазіструктурного складу твердого розчину $MgO-nAl_2O_3$ розглянутий процес розчинення шпінелі в кислоті і лузі. Так, для бездефектної структури ($n=1$):

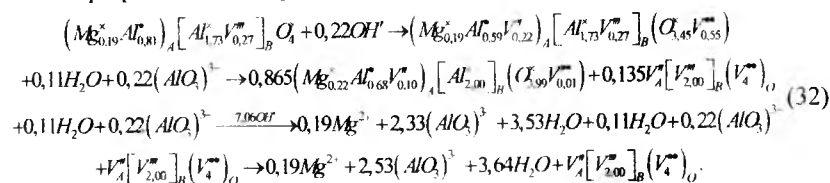


а для дефектної структури ($n=7$):

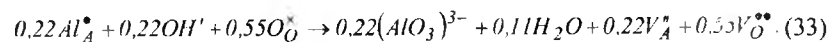


В дефектній структурі іони водню адсорбуються на катіонних октаедричних вакансіях, відновлюються і взаємодіють з киснем шпінелі, утворюючи при цьому аніонні вакансії і воду. Початкове розчинення шпінелі призводить до утворення антиструктури $V_A^*[V_{2,00}^x]_{B}(V_4^{**})_O$, подальше – до руйнування кристалічної решітки і переходу магнію і алюмінію в розчин.

При розчиненні в лузі:

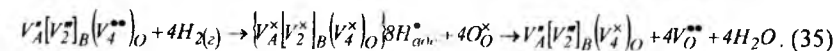
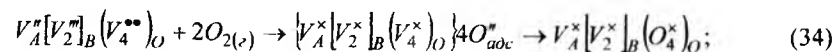


Іони гідроксилу реагують з тетраедричним алюмінієм ($Al^*)_A$. Алюміній, відновлюючись, взаємодіє з киснем шпінелі і виділяється у вигляді ортоалюмінатного аніону, при цьому утворюються катіонна тетраедрична і аніонна вакансії за схемою:



Початкове розчинення в лузі призводить до зменшення дефектності шпінелі і виділення антиструктури, води й ортоалюмінатного аніону, подальше розчинення призводить до руйнування кристалічної решітки і переходу магнію й алюмінію в розчин.

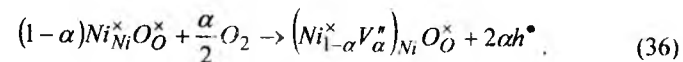
3. Кристалохімічні реакції в системі *тверде – газ* можна проілюструвати на процесах окислення і відновлення газами киснем та воднем:



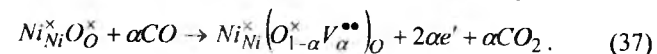
Кисень, як акцептор, взаємодіє з катіонними вакансіями, окислює їх і входить у кристалічну решітку шпінелі. В цьому випадку утворюється шпінель з катіонними вакансіями. Адсорбція водню-донора здійснюється на аніонних вакансіях з наступною взаємодією з киснем решітки шпінелі [13, с.1916].

Механізм реакції окислення

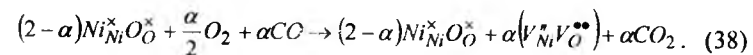
В роботах [1, с.77; 19, с.130] на основі кристалохімічного методу пояснюється механізм каталізу окислення чадного газу на NiO , Fe_2O_3 та $NiFe_2O_4$. Механізм перебігу реакції окислення чадного газу полягає в тому, що з поверхню каталізатора взаємодіють молекули газів O_2 і CO . При адсорбції кисню на поверхні NiO утворюються катіонні вакансії, а оксид буде мати діркову провідність:



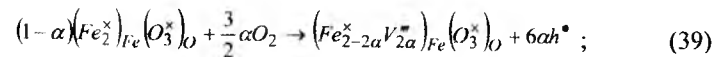
При адсорбції CO утворюються аніонні вакансії і електронна провідність:

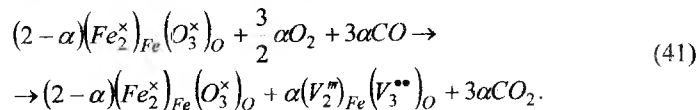
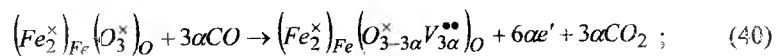


Далі відбувається анігіляція антиструктури NiO та дірка-електрон:



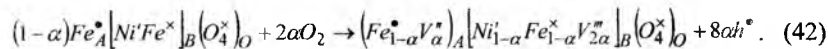
На поверхні Fe_2O_3 проходять такі процеси:



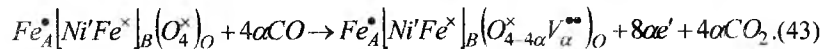


Нікелевий ферит відрізняється від оксидів тим, що він є інвертований і при його синтезі створюються донорні та акцепторні активні центри каталізу $Fe_A^* [Ni'Fe^x]_B(O_4^x)_O$. Кисень, як газ-акцептор, адсорбується на донорних октаедричних активних центрах Ni'_B , монооксид вуглецю адсорбується на тетраедричних активних центрах Fe_A^* .

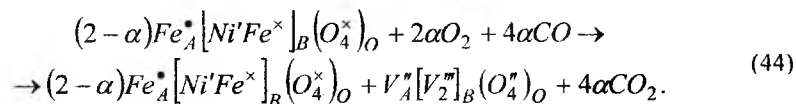
При адсорбції кисню на поверхні $NiFe_2O_4$ утворюються катіонні вакансії та діркова провідність:



При адсорбції CO утворюються аніонні вакансії та діркова провідність:



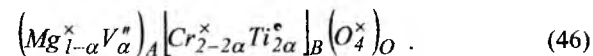
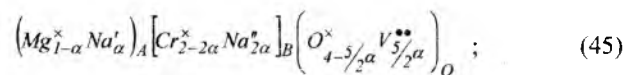
Далі відбувається анігіляція антиструктури $V_A^* [V_2^m]_B(O_4^x)_O$ і дірка-електрон:



Отже, з рівнянь процесу видно, що каталіз на NiO , Fe_2O_3 та $NiFe_2O_4$ здійснюється через утворення дефектних структур, які за рахунок анігіляції антиструктур та дірок-електронів переходять у початковий стан, що повністю узгоджується із теорією каталізаторів.

Вплив домішок на нормальну шпінель

В роботі [14, с.508] розглянуто введення домішок Na_2O та TiO_2 у нормальну шпінель, якою є хроміт магнію. В результаті отримано наступні дефектні структури:



Із кристалоквазіхімічних формул отриманих хромітів видно, що адсорбція газів-відновників (H_2 , CO , H_2S , NH_3 , CH_4) буде здійснюватися на аніонних вакансіях, у першому випадку, та на титані - у другому, а газ-окисник (O_2 , CO_2 , H_2O , Cl_2) адсорбується в першу чергу на октаедричних донорних центрах натрію та катіонних вакансіях V_A^* . Порівнюючи хроміти з домішками видно, що при однакових α натрій більше впливає на адсорбційну здатність.

У кислих розчинах іони водню H^+ будуть адсорбуватися на Na'_B та Na'_A , а також на тетраедричних катіонних вакансіях V_A^* . Що стосується лужних розчинів, то іони гідроксиду OH^- адсорбуються у хромітах, відповідно, на аніонних вакансіях V_O^{**} та на Ti'_B .

Висновки

1. Кристалоквазіхімічний метод є досить перспективним науковим напрямком досліджень у галузі хімії твердого тіла, який дає принципово нову важливу інформацію про фізико-хімічні властивості кристалічних речовин. За його допомогою можна визначити природу та концентрацію точкових дефектів, які часто зумовлюють властивості (електричні, магнітні, оптичні, реакційну здатність, каталітичну активність та ін.).
2. Кристалоквазіхімічна модель застосовується для розгляду механізму адсорбції газів-донорів, газів-акцепторів, іонів водню H^+ та іонів гідроксиду OH^- поверхнею твердих тіл. Кристалоквазіхімічна модель дає змогу встановити природу активних центрів адсорбції, спрогнозувати технологію одержання речовин із заданою їх концентрацією. Кристалоквазіхімічний механізм може бути застосований для будь-яких металоксидів при розробці енерго- та ресурсозберігаючих гнучких технологій в гетерогенних системах тверде тіло – газ, тверде тіло – рідина.

1. Адаменко О.М., Лісняк С.С., Немий С.М. Дослідження каталітичних властивостей нікелевого фериту на реакції окислення чадного газу // Екотехнології та ресурсосбереження. – 1999. – №5. – С.77.
2. Адаменко О.М., Лісняк С.С., Немий С.М. Кристалоквазіхімічні дослідження природних хромшпінелідів та їх перетворення при нагріванні // Доповіді НАН України. – 1999. - №5. – С.150.

3. Башкиров Л.А., Зубец А.В., Паньков В.В. Механизм взаимодействия ортоферрита лития с гематитом // Изв.АН СССР. Неорганические материалы. - 1985. - т.21. - №6. - С.1001.
4. Башкиров Л.А., Паньков В.В. Механизм и кинетика образования ферритов. – Минск.: Наука и техника. – 1988. – С.117.
5. Кристаллохимические исследования хромшпинелидов Билезерского синклинория (Украинский щит)/ Л.С. Галецкий, С.М. Дробухотов, С.С. Лисняк, С.М. Немий // Минералогический журнал. – 2000. – т.22. - №4. – С.139.
6. Зычовик М.А. О получении зависимости состав-свойство в многокомпонентных системах оксидов со структурой шпинели // Журнал неорганической химии. - 1988. - т.33. - №5. - С.1272.
7. Карагедов Г.Р., Коновалова Е.А., Грибков О.С. Влияние предистории реагентов и условий проведения реакции на кинетику синтеза пентаферрита лития // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1991. - т.27. - №2. - С.365.
8. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. – М.: Мир. – 1969. – С.29.
9. Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. – М.: Металлургия. – 1979. – С.124.
10. Леонтьева Г.В. Синтез литий-марганцевых шпинелей для неорганических ионно-обменных материалов // Журнал неорганической химии. - 1988. - т.33. - №9. - С.2196.
11. Летюк Л.М., Журавлев Г.И. Химия и технология ферритов. – Л.: Химия. – 1983. – С.96.
12. Лисняк С.С. Кристаллоквазихимический механизм высоко-температурных превращений на шпинелидных соединениях: Дис...докт. хим. наук / Львов. ун-тет им. И.Франко, 1993. - С.54, 73.
13. Лисняк С.С. Кристаллоквазихимическая модель исследования в химии твердого тела // Неорганические материалы. – 1992. – т.28. - №9. – С.1913.
14. Кристаллоквазіхімічний механізм адсорбції з газонодібного та рідкого середовища поверхнею твердих тіл типу шпінелі і гранату/ С.С. Лисняк, А.В. Бітнева, В.О. Коцюбинський, І.П. Яремій, Г.В. Мухін // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – т.2. - №3. – С.508.
15. Лисняк С.С., Боднарчук В.И., Мельник П.М. Кристаллоквазихимический механизм восстановления магнетита // Изв.ВУЗов: Черная металлургия. – 1991. - №5. – С.1.
16. Лисняк С.С., Фольта М.В. Взаимодействие карбоната лития с ферритами // Неорганические материалы. – 1991. – т.27. - №9. – С.1920.

17. Мурашев В.В., Поротников В.В. Физико-химическое исследование фазообразования в системе $\text{LiFeO}_2 - \text{Li}_4\text{TiO}_4$ // Журнал неорганической химии. - 1992. - т.37. - №4. - С.918.
18. Немий С.М. Квазіструктурний склад та точкові дефекти мінералів групи шпінелі: Автореф.дис...канд.геол.наук: 04.00.20 / Львів. нац. ун-т ім.І.Франка. – Львів, 2000. – С.5,7.
19. Немий С.М. Кристаллоквазіхімічний механізм каталізу окислення чадного газу на металоксидах системи $\text{Ni} - \text{Fe} - \text{O}$ // Геоекологічні проблеми Івано-Франківщини та Карпатського регіону: Збірник наукових праць Ів.-Фр.держ.техніч.ун-ту нафти і газу. – Івано-Франківськ: Екор, 1998. – С.130.
20. Олейников Н.Н., Судзиловская Т.Н., Степанов Е.Г. Образование LiFeO_2 в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1987. - №10. - С.1696.
21. Судзиловская Т.Н., Степанов В.Г., Волков М.И. Взаимодействие карбоната лития с гематитом в изотермических условиях // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. - 1990. - т.26. - №7. - С.1529.
22. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Граник В.А. Физико-химические основы термической обработки ферритов. – М.: Изд-во Московск.ун-та. – 1973. – С.3.
23. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. – М. - 1963. – С.167.
24. Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. – М.: Химия. – 1982. - С.112.
25. Шпінеліди в системі: оксид магнію - секвіоксиди заліза і хрому, їх кристаллоквазіхімія та процеси відновлення / А.В. Бітнева, С.С. Лисняк, М.П. Матківський, С.М. Немий // Вісник Прикарп. ун-ту ім.В.Стефаника. - Сер.Хімія, Вип.1. - Івано-Франківськ, 2001. - С.3.

Tatarchuk T., Perkatyuk I., Lisnyak S. Antistructure as a basis of crystalquasichemical investigations of spinelide ferrites. The object of investigation in this article are such kind of chemical compound as ferrites with the help of crystalquasichemical method. Quasistructural composition of stoichiometrical and nonstoichiometrical materials – spinels – gives fundamentally new information about the physical-chemical characteristics of compound (electrical, magnetic, optical, reactive ability, catalic activity etc.). Quasistructural mechanism of transformation of spinelides has been analysed which includes formation and annihilation of antistructure. Litr.25.

Василь Беженар, Ірина Кобута

КОРОЗИЯ АРМАТУРИ ЗАЛІЗОБЕТОНУ ПРИ ПОВНОМУ ЗАНУРЕННІ ЙОГО В АГРЕСИВНІ РОЗЧИНИ КАЛІЙНИХ ВИРОБНИЦТВ

Вступ

Залізобетон є одним із основних конструкційних матеріалів у калійній промисловості, який застосовується для виготовлення несучих конструкцій і крупногабаритних апаратів (колон, фундаментів згущувачів, естакад під обладнанням, плит перекриття і покриття і ін.). В процесі експлуатації вони піддаються дії агресивних середовищ – розчинів солей хлоридів і сульфатів натрію, калію і магнію різної концентрації, а також вологої атмосфери, що містить кислі гази (Cl_2 , HCl , CO_2 та ін.) і аерозолі калійних мінералів.

Обстеження корозійного стану бетонних і залізобетонних конструкцій калійного заводу ВАТ "Оріана" показали, що їх руйнування відбувається за двома напрямками. За першим, бетон поступово руйнується під дією сульфомагnezіальних солей внаслідок проникання в нього агресивних розчинів і взаємодії зі складовими частинами цементного каменю. Це проявляється у лущенні поверхні бетону і випаданні мілкою і крупною заповнювачів. За другим, захисний шар бетону руйнується механічно, внаслідок тиску продуктів корозії арматури. Це проявляється в розтріскуванні бетону, відшаруванні його, оголенні арматури і ще більший її корозії.

Експериментальна частина

З метою визначення корозійного стану арматури залізобетону в умовах дії сульфатно-хлоридних і хлоридних середовищ проведено дослідження швидкості і характеру корозії сталі в маточному шенітовому і карналітовому розчинах комплексної переробки полімінеральних руд Прикарпаття, а також (для порівняння) в 3 %-вому розчині натрій хлориду і у водопровідній воді. Солевий склад розчинів (% по масі) представлений в табл. 1.

Швидкість корозії арматури визначали ваговим методом за прискореною методикою, запропонованою В.М. Москвіним і Т.Г. Козь-

міною [1, с.3]. Паралельно визначали зміну міцності бетонних зразків при стиску. Крім того, корозійну стійкість арматури визначали електрохімічними методами: вимірюванням зміни питомого електричного опору захисного шару бетону і електродного потенціалу металу з часом, зняттям анодних поляризаційних кривих арматури у водних витяжках із цементного каменю. Для проведення дослідів готували зразки з цементно (Ц)-піскового (П) розчину (співвідношення Ц:П = 1:3) з водоцементним відношенням 0,5 у вигляді призм розміром 40×40×160 мм і циліндрів діаметром 38 мм і довжиною 80 мм, в які закладали сталеві, очищені від продуктів корозії, стержні діаметром 8 мм і довжиною 110 мм, а також кубиків розміром 100×100×100 мм. Товщина захисного шару арматури складала 16 мм. Зразки виготовляли на основі портландцементу марки 400 Ямницького цементного заводу. Заповнювачем для бетонів служив природний пісок

Таблиця 1

Розчин	Склад розчину, %					
	CaSO ₄	MgSO ₄	NaCl	KCl	MgCl ₂	CaCl ₂
Маточний шенітовий розчин	-	6,39	11,43	7,62	6,69	-
Карналітовий розчин	0,03	-	6,03	9,22	18,27	2,1

Результати прискорених вагових досліджень корозії арматури і вимірювання міцності бетонів при стиску після витримки у маточному шенітовому і карналітовому розчинах, а також у 3 %-вому розчині натрій хлориду і водопровідній воді представлені на рис. 1 і 2.

Аналіз одержаних результатів (рис 1 і 2) показує, що при повному зануренні зразків найбільша швидкість корозії арматури спостерігається у карналітовому розчині і 3 %-вому розчині натрій хлориду. Причому на першому етапі досліджень у карналітовому розчині (10-20 діб попереминого замочування в агресивному середовищі і висушування при 50 °С) міцність зразків збільшується, що пояснюється тим, що в цьому середовищі протікає магнезіальна корозія бетону, утворюється нерозчинний у воді магній гідроксид, який, відкладаючись у порах бетону, ущільнює його і підвищує його міцність; однак водні розчини солей магнію взаємодіють не тільки з кальцій гідроксидом, але й з кальцій

гідроалюмінатами і кальцій гідросилікатами, які складають структуру цементного каменю [2, с.3]. Найбільш інтенсивно реакція йде з зони контактів мікрокристалів гідратованих мінералів цементу, де тверда фаза термодинамічно менш стійка, що приводить до руйнування структури бетону і різкого зниження його міцності (рис.2). На першому етапі швидкість корозії арматури знижується, метал пасивується у насиченому розчині кальцій гідроксиду, але в подальшому внаслідок руйнування захисного шару бетону хлор-йони проникають до арматури і призводять до збільшення корозії (рис.1).

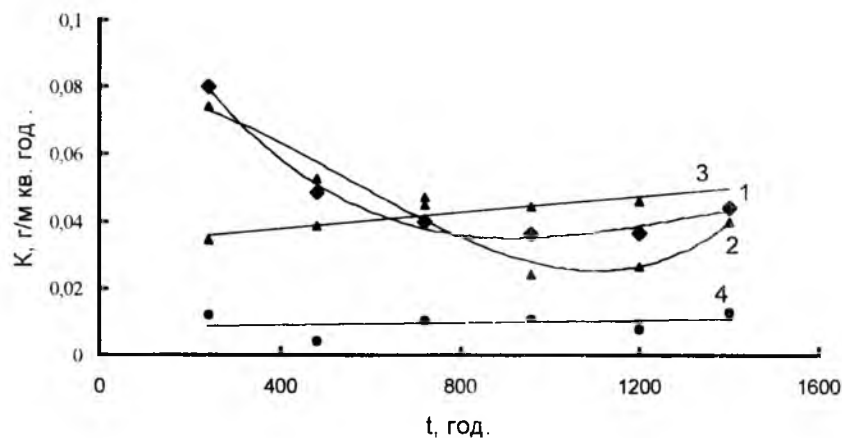


Рис. 1. Швидкість корозії арматури залізобетону в розчинах калійних виробництв в залежності від часу витримки в агресивному середовищі: 1 – карналітовий розчин; 2 – маточний шенітовий розчин; 3 – 3 %-вий розчин натрій хлориду; 4 – водопровідна вода.

Міцність бетонних зразків у 3 %-вому розчині натрій хлориду за період досліджень безперервно зростає, оскільки йде гідроліз і гідратація мінералів цементного каменю (рис.2). Сам натрій хлорид з структурними складовими цементного каменю не взаємодіє [3, с.3], а хлор-йони проникають до арматури і викликають її інтенсивну корозію. Міцність бетонних зразків у шенітовому розчині при дослідженні 60 діб безперервно зростає, що пов'язано з утворенням кальцій гідросульфалюмінатів (сіль Фріделя), які мають об'єм набагато більший, ніж складові цементного каменю, що призводить до ущільнення бетону, але в подальшому спостері-

гається його руйнування внаслідок збільшення внутрішніх напружень. Швидкість корозії арматури дещо менша, ніж у карналітовому розчині і 3 %-вому розчині натрій хлориду, але все ж залишається достатньо висока, особливо через 50-60 діб досліджень.

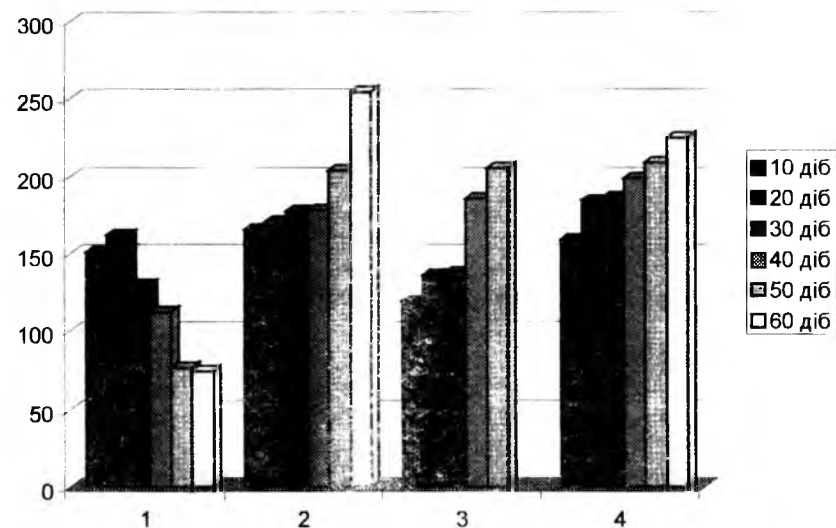


Рис.2. Залежність міцності бетону на стиск від часу витримки в агресивних розчинах калійних виробництв: 1 - карналітовий розчин; 2 - маточний шенітовий розчин; 3 - 3 %-вий розчин натрій хлориду; 4 - водопровідна вода.

Найменша швидкість корозії арматури спостерігається у водопровідній воді, яка майже не змінюється з часом і у 2-3 рази менша, ніж у карналітовому розчині. Міцність бетону з часом зростає внаслідок процесів гідролізу і гідратації мінералів цементного каменю, які відбуваються під час тужіння цементу.

Для оцінки захисних властивостей бетону без його руйнування застосовується метод вимірювання електродного потенціалу арматури, величина якого, а також характер зміни з часом, вказують на корозію

арматури. В карналітовому розчині і в 3 %-вому розчині натрій хлориду потенціал арматури бетону на основі портландцементу спочатку дещо зсувається у додатню сторону, тобто відбувається деяке облагороджування металу внаслідок утворення захисної плівки, однак вже через 10-15 тижнів витримки в агресивному середовищі поверхня металу активується, і потенціал арматури зміщується в негативну сторону. Наявність йонів хлору в указаних середовищах призводить до різкого коливання потенціалу, особливо у розчині натрій хлориду.

Потенціал арматури залізобетону в шенітовому розчині, в основному, не змінюється з часом, що вказує на те, що арматура знаходиться постійно в активному стані, і захисна плівка на її поверхні не утворюється. Потенціал арматури залізобетону на основі портландцементу у водопровідній воді протягом всього періоду досліджень зміщується в додатню сторону, що є характерною особливістю пасивації металу.

Дані вимірювання електродних потенціалів в основному узгоджуються з результатами прискорених вагових досліджень корозії арматури.

Питомий електричний опір цементного каменю є важливим показником його захисних властивостей: чим він вищий, тим кращі захисні властивості. Встановлено, що в процесі досліджень електроопір захисного шару збільшується внаслідок ущільнення бетону через кристалізацію солей в його порах. В подальшому, в результаті руйнування бетону під дією кристалізаційних напруг, а також внаслідок проникання до арматури агресивних йонів і її корозії, опір захисного шару зменшується. Руйнування зразків і значне зменшення питомого електричного опору відбувається через 40-50 тижнів зберігання зразків в шенітовому і карналітовому розчинах.

Висновки

1. Дані лабораторних досліджень показали, що руйнування бетонів в карналітовому і шенітовому розчинах спричиняється дією переважно магнезальної, а також сульфатної корозії.
2. Руйнування залізобетону в 3%-вому розчині натрій хлориду спричинене корозією арматури внаслідок проникання до неї хлор-йонів.
3. Агресивність цементного каменю по відношенню до арматури підвищується з часом контактування його з агресивним середовищем.
4. Експлуатація залізобетонних конструкцій калійних виробництв без захисних покриттів не бажана.

1. Москвин В.М., Козьміна Т.Г. Методы исследования стойкости строительных материалов и конструкций. – Минск : Высшая школа, 1969. - С.3.
2. Иванов Ф.М. Защита железобетонных транспортных сооружений от коррозии. – М.: Транспорт, 1968.- С.3
3. Барташевич А.А. Исследование стойкости цементного камня и бетона при солевой физической агрессии // Бетон и железобетон – 1964. - № 11.-С.3.

Begenar V., Kobuta I. Corrosion of the reinforced concrete fully dipped into corrosive solutions of the potassium production. The investigation of the reinforced concrete corrosion based on the portland cement kept in corrosive solutions of the potassium production has been made. It was determined that concrete destruction in carnalit and shenit solutions is caused by the magnesium sulphate corrosion. The reinforced concrete destruction in the 3% NaCl solution is caused by the destructive influence of the corrosion products of the steel frame following the aggressive chlorine ions penetration into it. With time rise of cement rock contacts with corrosive environment its corrosion activity on the steel frame is increased. The using of reinforced concrete structures of the chemical factories without protection is not recommended.

Органічна хімія

Евген Лучкевич, Олена Мартин

ВИЗНАЧЕННЯ КОНСТАНТИ ШВИДКОСТІ РОЗКЛАДУ 4-НІТРО-2-СУЛЬФОНАТОБЕНЗОЛДІАЗОНІУ

Вступ

Соли діазонію широко використовуються для виробництва азобарвників, які складають велику частку вітчизняного випуску фарбуючих речовин. Але, незважаючи на багаторічний досвід використання солей діазонію, деякі питання хімії діазосполук погребують додаткового дослідження. Складність вивчення солей діазонію зумовлена тим, що у слабколужному середовищі діазосполуки нестійкі і розкладаються під дією світла і домішок. Питання про стійкість розчинів солей діазонію має велике практичне значення, оскільки вихід барвника залежить, в першу чергу, від співвідношення між швидкостями процесу розкладу діазосполуки і реакції азосполучення [1, с. 5].

Під розкладом діазосполук розуміють всі необоротні процеси, завдяки яким іони діазонію втрачають здатність вступати у реакції заміщення і, перш за все, в реакцію азосполучення. Деякі з цих необоротних процесів використовуються у препаративних цілях, наприклад, для перетворення діазосполук у феноли (кип'ятіння кислого розчину діазосполуки) тощо [2, с. 132].

Різні реакції розкладу діазосполук, за їх механізмами, належать до різних типів. Цим, імовірно, і пояснюється, не дивлячись на велику кількість робіт з цієї теми, недостатність інформації про дані перетворення. Крім того, складність вивчення кінетики розкладу діазосполук обумовлена тим, що одночасно протікає кілька реакцій і важко вивчити кожен процес окремо [3, с. 25].

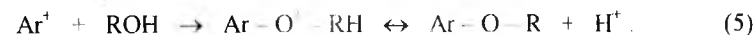
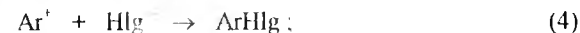
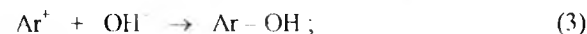
Реакції розкладу поділяються на три групи :

1. Тип перший – гетеролітичні реакції. Значна частина реакцій, які відбуваються при розкладі діазосполук у кислих водних розчинах, належить за своїм характером до нуклеофільного типу заміщення в ароматичне ядро. Катіон діазонію або безпосередньо утворений з нього арилкарбонієвий катіон реагує як електрофільна складова з нуклеофіль-

ною частинкою, яка може бути або аніоном, або молекулою, що містить неподілену пару електронів.

Процес нуклеофільного заміщення може протікати за двома різними механізмами – S_N1 і S_N2 [2, с. 132].

Мономолекулярний тип перетворень S_N1 має місце при заміщенні $N \equiv N$ групи в результаті атаки нуклеофільними реагентами. Спочатку відбувається повільна, лімітуюча швидкість усього процесу, гетеролітична дисоціація зв'язку C-X. При цьому виникає іон карбонію і частинка з групою X. Друга стадія реакції протікає швидше першої і полягає у взаємодії іону карбонію з нуклеофільним реагентом. Тому швидкість усієї реакції цілком не залежить від концентрації нуклеофільного реагенту. Вона протікає за рівнянням першого порядку і її швидкість пропорційна концентрації вихідної речовини. Серед реакцій розкладу діазосполук цей тип перетворень найважливіший [4, с. 78]. Механізм його виражається рівняннями (1) – (5) [5, с. 297]:



2. Тип другий – гомолітичні реакції, тобто процеси, при яких в якості проміжних продуктів утворюються вільні радикали.

3. Тип третій – каталітичні реакції. До числа цих реакцій, перш за все належать усі процеси, які каталізуються металами чи солями металів [6, с. 39].

Відомо, що в слабколужному середовищі діазосполуки мають найменшу стійкість. Це пов'язується з підвищенням концентрації їх малостабільної форми – діазогідрату. Проте механізм розкладу є достатньо складним і далеко не повністю вивченим. У залежності від будови діазосполуки, її концентрації, а також тих чи інших домішок кінцеві продукти розкладу можуть бути різними. Продукти розкладу п-хлорбензолдіазонію вивчав Г. Целлінгер. Він виділив близько двадцяти продуктів та ідентифікував їх [5, с. 297].

Вплив водневого показника на розщеплення іонів діазонію у діапазоні рН від 1 до 7 вивчав Ішіно [5, с. 297]. У більш кислій області було

виявлено незалежність кінетики розкладу для одинадцяти однозаміщених іонів бензолдіазонію. Це відповідає гетеролітичному розкладу за механізмом S_N1 , включаючи лімітуючу стадію утворення арил-катіонів. В умовах вищих водневих показників ($pH > 4$) швидкість зростала із зростанням водневого показника. У більшості випадків порядок реакції відносно концентрації гідроксил-іонів був менший за одиницю. Так, для іонів *p*-хлорбензолдіазонію відношення $d(\log k)/d(pH) = 0,38$ для інтервалу *pH* між 4,0 і 6,2 при температурі 50,4°C. Це вказує на комплексний механізм розкладу, тобто одночасно відбувається кілька різних за своїм механізмом реакцій [5, с. 297].

Методика експерименту

Метою даного дослідження було вивчення кінетики розкладу 4-нітро-2-сульфонатобензолдіазонію у водно-лужному середовищі.

Методика кінетичних досліджень процесів розкладу діазосполук була розроблена Хоссером і Мюллером. Швидкість процесу розкладу вони вивчали, слідкуючи за кількістю азоту, що утворюється в результаті перетворення солей діазонію. Проте такий метод має обмежене використання і застосований лише до таких процесів розкладу діазосполук, при яких азот, що входив у склад діазогрупи, певнісно виділяється у вигляді молекулярного азоту. Ця методика була використана у багатьох роботах, присвячених вивченню кінетики розкладу діазосполук [4, с. 78].

Ейлер проводив свої кінетичні вимірювання шляхом визначення мінеральної кислоти, концентрація якої звичайно зростає в процесі розкладу. Як показали Ганч і Кейн, цей спосіб є недостатньо точним [2, с. 132].

Визначення константи швидкості розкладу 4-нітро-2-сульфонатобензолдіазонію проводили шляхом визначення зміни концентрації діазосполуки з часом за методикою, запропонованою Г. Цоллінгером [5, с. 297]. Для цього готували розчин діазосполуки з певним значенням *pH* середовища, відбирали проби розчину через певні проміжки часу і додавали їх до розчину активної азоскладової 2-нафтол-3,6-дисульфوناتокислоти. Азоскладова вступає з катіонами діазонію у реакцію азосполучення, в результаті якої утворюється азобарвник. З часом концентрація діазоній-катіонів у досліджуваному розчині зменшується внаслідок їх розкладу з утворенням продуктів, які не вступають у реакцію азосполучення, і, при змішуванні проби розчину діазосполуки з азоскладовою, утворюється все менша кількість барвника. Концентрацію

утвореного азобарвника визначають колориметрично [7, с. 31], бо зменшення оптичної густини розчину барвника пропорційне зменшенню концентрації катіонів діазонію у вихідному досліджуваному розчині.

Концентрації розчинів 4-нітро-2-сульфонатобензолдіазонію і 2-нафтол-3,6-дисульфوناتокислоти вибирали такими, щоб концентрація азоскладової була більша у 40 разів від другої складової. Такий вибір концентрацій і використання буферних розчинів забезпечує незалежність швидкості реакцій розкладу від концентрації 2-нафтол-3,6-дисульфوناتокислоти та іонів гідрогену, тобто перший порядок реакції по діазосполучі (6) [2, с. 132]:

$$V_p = k_p [ArN_2^+], \quad (6)$$

де V_p – швидкість реакції розкладу солі діазонію;

k_p – константа швидкості розкладу;

$[ArN_2^+]$ – концентрація катіонів діазонію, що розкладаються

Вимірювання проводили на лабораторному колориметрі КФК-2-УХЛ 4.2 при температурі 10°C, довжині хвилі $\lambda = 540$ нм (максимум поглинання азобарвника спостерігається при $\lambda = 527$ нм) та довжині шляху світлового променя через досліджуване середовище $l = 35$ мм. Було проведено 25 серій дослідів при різних значеннях *pH* середовища

Константу швидкості розкладу 4-нітро-2-сульфонатобензолдіазонію розраховували за рівнянням (7):

$$k_p = \frac{\ln(D_0 / D_t)}{\tau_t} \quad (7)$$

де k_p – константа розкладу 4-нітро-2-сульфонатобензолдіазонію,

D_0 – оптична густина розчину барвника, отриманого у початковий момент часу,

D_t – оптична густина розчину барвника, отриманого через проміжок часу τ_t .

Результати експерименту

Вимірювання показали, що залежність оптичної густини *D* від часу τ , що пройшов з моменту внесення діазоскладової у середовище з певним *pH*, є нелінійною (рис.1). Лінеаризацію нелінійної залежності (накладання

функціональної сітки, що випрямляє графік функції) проводили кількома шляхами [8. с. 57].

1. Заміна координат на нові $U = x$ і $V = \lg y$. Для отримання рівняння випрямленої функції $y = a \cdot \exp(kx)$ розв'язували систему рівнянь з двома невідомими (8) і (9):

$$\sum_{i=1}^N \lg y_i = k \cdot 0,4343 \sum_{i=1}^N x_i + N \lg a; \quad (8)$$

$$\sum_{i=1}^N x_i \lg y_i = k \cdot 0,4343 \sum_{i=1}^N x_i^2 + \lg a \sum_{i=1}^N x_i \quad (9)$$

Після розв'язку системи рівнянь отримали рівняння (10):

$$y = 0,3532467 \exp(-8,0764708 \cdot 10^{-4} x) \quad (10)$$

Геометричний образ цієї моделі представлений на рис. 2.

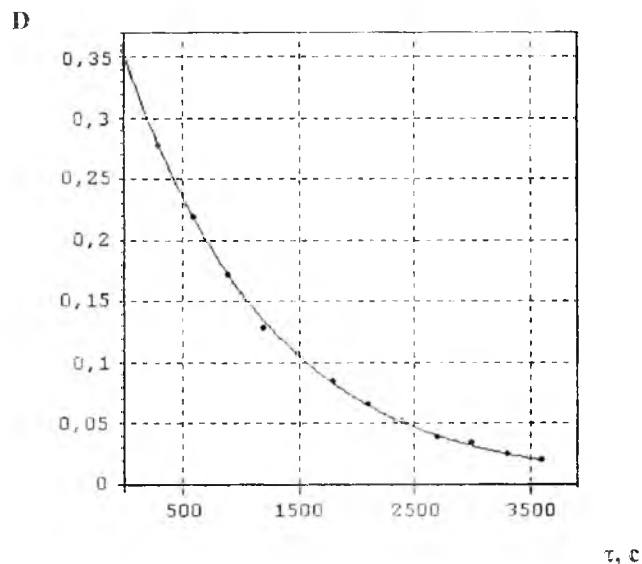


Рис. 1. Залежність оптичної густини D від часу τ для pH=4,48

2. Заміна координат на нові $U = 1/x$ і $V = y$. Для отримання рівняння випрямленої функції $y = b + k/x$ розв'язували систему рівнянь з двома невідомими (11) і (12):

$$\sum_{i=1}^N y_i = k \sum_{i=1}^N 1/x_i + Nb \quad (11)$$

$$\sum_{i=1}^N y_i/x_i = k \sum_{i=1}^N 1/x_i^2 + b \sum_{i=1}^N 1/x_i \quad (12)$$

Після розв'язку системи рівнянь отримали рівняння (13):

$$y = 88,0271286/x + 0,025537 \quad (13)$$

Зміна константи швидкості розкладу 4-нітро-2-сульфатобензолдіазонію була досліджена у межах pH від 4,21 до 9,84.

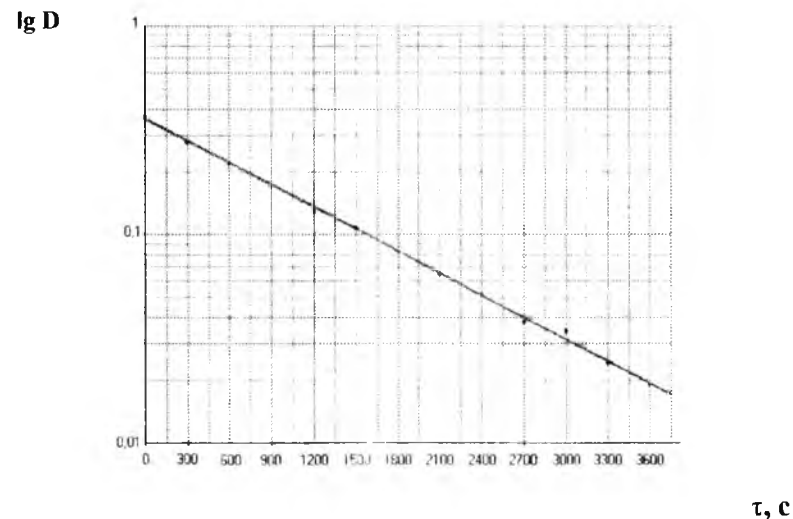


Рис. 2. Залежність оптичної густини D від часу τ (pH=4,48).

Отримані значення показали, що залежність константи швидкості розкладу 4-нітро-2-сульфатобензолдіазонію від pH середовища проходить через максимум. Такий характер залежності пояснюється різною стійкістю до розкладу ізомерних діазоформ, які існують у розчині діазосполуки поряд з катіонами діазонію. Найстабільнішою формою є транс-4-нітро-2-сульфатобензоат-аніон, який утворюється внаслідок швидкого приєднання катіоном діазонію двох гідроксилів з наступною цис-транс-ізомеризацією. Причому із зростанням pH середовища рівновага

цих перетворень зміщується вправо. Проміжний цис-4-нітро-2-сульфонато-бензогідрат розкладається швидше, ніж інші діазоформи цього ряду [9, с. 38]. Спостережуваний максимум вказує на рН середовища, при якому концентрація малостабільного цис-діазогідрату у розчині діазосполуки є максимальною. Проте одночасно з цис-діазогідратом можуть розкладатися і інші діазоформи, внесок яких у швидкість розкладу залежатиме від їх концентрації.

З метою виявлення дійсного максимуму знаходили апроксимуючу функцію за методом найменших квадратів. Було отримано кілька моделей (рис. 3). Адекватність моделей доводили за критерієм Фішера, який розраховували як відношення дисперсії адекватності і дисперсії помилки [10, с. 59]. Порівняння розрахованих критеріїв Фішера з табличними значеннями (14), (15), (16) показало, що усі три моделі рівні (рис.3) у статистичному сенсі :

$$F_{розр1} = 0,0526 < F\{\alpha = 0,05; f_{ад} = 22; f_{пом} = 24\} = 2,00 ; \quad (14)$$

$$F_{розр2} = 0,0237 < F\{\alpha = 0,05; f_{ад} = 23; f_{пом} = 24\} = 1,99 ; \quad (15)$$

$$F_{розр3} = 0,0174 < F\{\alpha = 0,05; f_{ад} = 23; f_{пом} = 24\} = 1,99 . \quad (16)$$

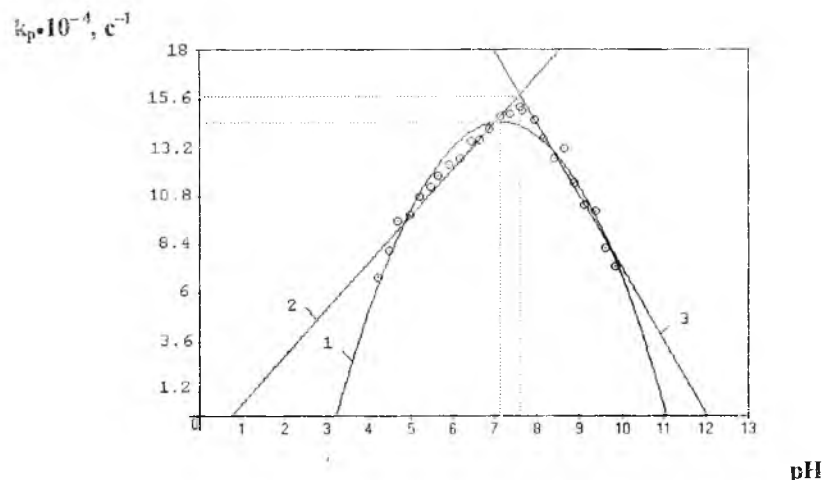


Рис. 3. Моделювання результатів експерименту нелінійною функцією

$y = -9,3906 \cdot 10^{-5}x^2 + 0,0013425x - 0,003353$ (1) і дробно-лінійними функціями $y = 2,3074 \cdot 10^{-4}x - 0,0001711$ (2), $y = -3,5567 \cdot 10^{-4}x + 0,004282$ (3)

Отже, константа швидкості розкладу 4-нітро-2-сульфонато-бензолдіазонію буде максимальною у межах рН, що відповідають координаті екстремуму нелінійної функції (рН = 7,15) і координаті перетину лінійних функцій (рН = 7,59). При усередненні знайшли значення рН середовища 7,37, при якому, імовірно, константа швидкості розкладу 4-нітро-2-сульфобензолдіазонію буде набувати свого максимального значення і становитиме $15,295 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$.

Висновки

1. Досліджено кінетику розкладу 4-нітро-2-сульфобензолдіазонію. На основі отриманих даних розраховано константу швидкості розкладу 4-нітро-2-сульфонатобензолдіазонію для двадцятип'яти значень рН середовища.
2. Знайдено залежність константи швидкості розкладу досліджуваної сполуки від показника кислотності середовища.
3. Шляхом математичного моделювання знайдено максимум розкладу 4-нітро-2-сульфобензолдіазонію при рН = 7,37 і розраховано максимальне значення константи швидкості розкладу $k_p = 15,295 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$.

1. Кетлинский В.А., Багал И.Л., Порай-Кошиц Б.А. Кислотно-основные свойства диазогидрата // Реакц. способн. орган. соед. – 1971. – Т.8. – №2. – С. 38.
2. Кислотно-основные и стереоизомерные превращения нитробензолдизониев в водной среде / Лучкевич Е.Р., Милейко В.Е., Багал И.Л., Ельцов А.В. // Журнал общей химии. – 1985. – Т. 56. – Вып. 7. – С. 25.
3. Коваленко И.Н., Филиппова А.А. Теория вероятностей и математическая статистика. – М.: Высшая школа, 1982. – С. 57.
4. Курц А.Л., Грандберг К.И., Сагинова Л.Г. Нитро- и диазосоединения. – М.: Химия, 1998. – С. 39.
5. Порай-Кошиц Б.А. Азокрасители. – Л.: Химия, 1972. – С. 132 – 142.
6. Смирнов Н.В., Дунин-Барковский И.В. Курс теории вероятности и математической статистики. – М.: Наука, 1965. – С. 59.
7. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. – М.: Химия, 1984. – С. 5.
8. Уайли Дж. Аналитическая химия синтетических красителей: Пер. с англ. – Л.: Химия, 1979. – С. 51.

9. Цоллингер Г. Химия азокрасителей: Пер. с нем. – Л.: Госхимиздат, 1960. – С. 78 – 112.
10. Schwarz W., Zollinger H. Dediazonation of Arenediazonium Ions in Homogeneous Solutions. Part XVI. Kinetics and Mechanisms of Dediazonation of p-Chlorobenzenediazonium Tetrafluoroborate in Weakly.
11. Alkaline Aqueous Solutions under Nitrogen Gas // J. Helvetica Chimica Acta. – 1981. – Vol. 64, Fasc. 2 – Nr. 51. – С. 297 – 299.

Luchkevich E., Martin O. Foundation of the rate constant of 4-nitro-2-sulphobenzenediazonium. In this work inquired the kinetic of 4-nitro-2-sulphobenzenediazonium dediazonation in water-alkaline environment. On base of kinetic methods have been founded the rate constant of 4-nitro-2-sulphobenzenediazonium dediazonation and its dependence on environment acidity. In the way of mathematic modeling the maximum of dediazonation have been bounded. Fig. 3, Litr. 11.

Микола Матківський

ТЕРМІЧНА СТІЙКІСТЬ ОРГАНОМІНЕРАЛЬНИХ ПІГМЕНТІВ

Вступ

Важливою властивістю пігментів для шкіри є їх термічна стійкість, яка являє собою визначальну характеристику апретованого покриття шкіри при високотемпературному пресуванні. В цьому плані використання термографічного методу аналізу пігментів дає можливість визначати не лише величини температур, при яких спостерігаються термічні ефекти, їх характер та інтенсивність, але й прогнозувати та усувати руйнування пігментного покриття при нагріванні шкіри [1, с.5].

З метою встановлення взаємозв'язку між будовою забарвлених модифікуючих шарів і їх стійкістю до дії температури досліджували зразки як пігментів, так і вихідних складових: монтморилоніту, гідролізату колагену (ГК), амінованого гідролізату колагену (АГК), барвників, а також органомонтморилонітів, які містять гідролізати колагену. Методами диференціально-термічного (ДТА), термогравіметричного (ТГ) і диференційно-термогравіметричного (ДТГ) аналізів на дериватографі вивчали термічну стабільність зразків при нагріві до 1273К. Обробку дериватограм вели за методом Хоровиця-Метцгера [2, с.135].

Результати дослідження

Повні дериватограми процесу термічного розкладу (в атмосфері повітря) чорного і червоного пігментів, барвників аніонного чорного для шкіри і аніонного червоного 8С, АГК, немодифікованого та модифікованого Na-монтморилонітів наведені на рис. 1 і 2. Як видно з рис. 1 і 2, криві ДТА і ДТГ відображають складний багатостадійний характер розкладу пігментів, який залежить як від природи самого модифікуючого шару, так і органічного барвника.

Аналіз кривої зміни маси ТГ вказує на те, що основна втрата маси в досліджуваних зразках (пігментах, органічних барвниках і барвниках) спостерігається до температури: 873 – 973 К, а для вихідного гідролізату колагену втрата маси закінчується при 573 К.

На першому етапі нагрівання пігментів у температурному інтервалі 293 – 423 К проходить дегідратація зразків.

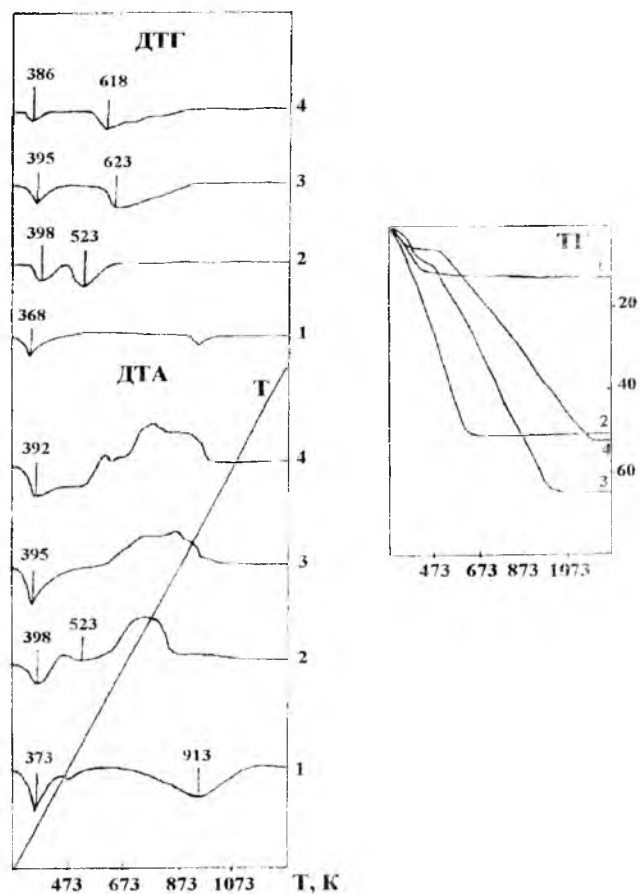


Рис. 1. Дериватограми процесу термоокислювального розкладу вихідних складових пігментів:

- 1 - Na-монтморилоніту;
- 2 - АГК;
- 3 - барвника аніонного чорного для шкіри;
- 4 - барвника аніонного червоного 8⁰С

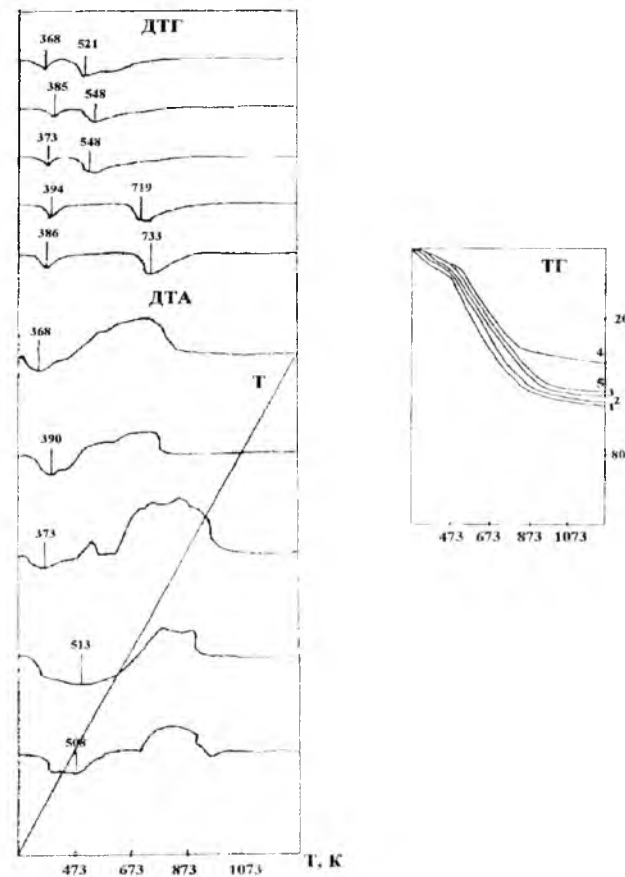


Рис. 2. Дериватограми процесу термоокислювального розкладу червоного пігменту (1), чорного пігменту (2), монтморилонітів, модифікованих ГК (3) та АГК (4,5); Ступінь модифікування 2,0 (4), і 4,0 (3,5) об'ємної ємності.

При цьому в порівнянні з вихідними мінералами і органо-мінералами, які містять ГК і АГК, втрата маси збільшується. Зміна маси,

що спостерігається, може бути наслідком гідрофобізації алюмокремній-кисневої поверхні монтморилоніту молекулами гідролізату колагену.

Після стадії дегідратації, починаючи з температур 473 К для органомінералів і 573 – 673 К для пігментів, настає розклад адсорбованих органічних речовин. Криві ДТА характеризуються енд- і екзоефектами, які йдуть послідовно і інтенсивність яких зростає із збільшенням ступеня покриття алюмокремнійкисневої поверхні гідролізатом колагену. Оскільки в органомінералах і пігментах органічні катіони гідролізату колагену знаходяться в міжшаровому просторі монтморилоніту, то їх термічна стабільність вища у порівнянні з тими ж вихідними неадсорбованими на мінералі.

Відповідно до [3,с.3], деструкція органічних речовин починається із розриву основного ланцюга макромолекули або відриву від неї атома з подальшим утворенням вільних радикалів. У зв'язку з тим, що криві ТГ у вказаному інтервалі температур характеризуються несуттєвою втратою маси речовини, то, очевидно, деструкція молекул АГК у міжшаровому просторі монтморилоніту розпочинається із розриву ланцюга. Міжшаровий простір органомонтморилонітів і пігментів не зазнає змін при нагріванні зразків майже до 573 К.

Появу енд- і екзоефектів, які виникають при більш високих температурах, можна пояснити жорстким термokatалітичним крекінгом продуктів подальшого розкладу молекул органічних речовин (наприклад, доліспряжених систем [3,с.3]) з утворенням коксованих залишків. Значення кінетичних параметрів даного етапу розкладу органічних молекул є формальними, оскільки отримані зі спарених ефектів – власне деструкції органічних речовин і дегідратації мінералу.

Висновки

1. Головними факторами, які визначають особливості термічної деструкції пігментів, є будова органомінералу і характер взаємодії та розміщення модифікуючого шару катіонів гідролізату колагену в міжшаровому просторі мінералу.
2. Отримані значення температурного інтервалу деструкції пігментів вказують на їх термостійкість та можливість використання в покривному фарбуванні шкіри.

1. Созанов Ю.Н. Термический анализ органических соединений. - Л.: Наука.- 1991.- С.3.

2. Успенская И.Г. Реакционноспособные аминоорганоминералы. Механизм образования, свойства и применение: Автореф. дис... докт. хим. наук. – К.,1989 - С.5.
3. Horowitz R. H., Metzger G. A. New analysis of thermogravimetric traces //Analytical chem. – 1963. – Vol.– 35. – P.1464.

Matkivsky M. Thermal stability of organic mineral pigments. Thermal stability of pigments on the basis of anionic dyes has been studied by methods of differential thermal thermogravimetric as well as differential thermogravimetric analysis. The obtained parameters of thermal degradation indicate, that the pigments studied may be used leather colouring. Fig. 2, Litr. 3.

Оксана Верста – Ядлош, Оксана Слаб'як

Продовження табл.1

ВЕЛИЧИНИ ЕФЕКТИВНИХ ЗАРЯДІВ В ЛАНЦЮЗІ СИМЕТРИЧНИХ І НЕСИМЕТРИЧНИХ ПОЛІМЕТИНІВ

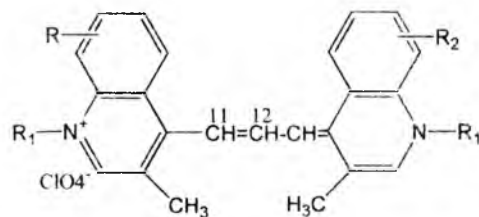
Вступ

Синтезовані симетричні [1, с.83] і несиметричні [2, с.41; 3, с.1350] триметини були розраховані методом МОХ [4, с.435]. На основі програми НМО [4, с.5] та параметрів Стрейтвізера [5, с.44; 6, с.435] було розраховано ефективні заряди в поліметиновому ланцюзі симетричних і несиметричних поліметинів.

В основному і збудженому стані їх величини порівняно з аналогами без 3-метильного замісника. Зокрема, ефективні заряди симетричних триметинів рівні на першому і на третьому атомах вуглецю поліметинового ланцюга (табл.1). Рівність зарядів спостерігається і в їх аналогів без 3-метильного замісника (табл.2). Значення цих величин негативні в основному стані і позитивні в збудженому стані: як для похідних 3-метиллепідінію так і для їх аналогів без 3-метильного замісника (табл.1-4).

Таблиця 1

Величини π-зарядів в триметиновому ланцюзі сполук (1-8)



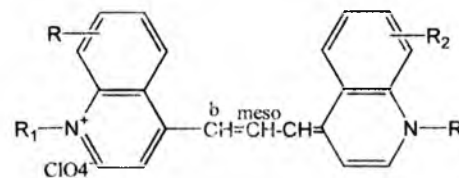
№	R ₁	R ₂	Квантово-хімічний стан	q ₁	q ₁₂	Δq	q _N
1	CH ₃	H	o	-0,1179	0,0629	0,1135	0,3001
			з	0,0830	-0,0698	0,1019	0,2091
2	CH ₃	6-OH	o	-0,0225	0,0040	-0,0570	0,3177
			з	0,0725	0,0580	0,0658	0,3067

3	C ₂ H ₅	H	o	-0,1115	0,0674	0,1146	0,2854
			з	-0,0920	0,0013	0,0622	0,2831
4	CH ₂ C ₆ H ₅	H	o	-0,1115	0,0695	0,0603	0,2831
			з	0,0823	0,0083	0,0604	0,2863
5	CH ₂ C ₆ H ₅	6-CH ₃	o	-0,1008	0,0671	0,1119	0,2826
			з	0,1125	0,0672	0,1200	0,2830
6	C ₆ H ₅	H	o	-0,1024	0,0662	0,1124	0,3450
			з	0,0850	0,0619	0,0979	0,3544
7	C ₁₀ H ₇	H	o	-0,0993	0,0644	0,1091	0,3541
			з	0,1030	0,0569	0,0806	0,3848
8	C ₆ H ₅	Бензо [f]	o	-0,0993	0,0644	0,1091	0,3514
			з	0,0838	0,0535	0,0915	0,3518
9	1-o-C ₆ H ₄ -S-8		o	-0,1155	0,0522	0,1118	0,3533
			з	0,0205	0,0740	0,0837	0,3500

Величини ефективних зарядів у 3-метилзаміснених поліметинів на крайніх атомах поліметинового ланцюга вищі, ніж у їх аналогів, що підтверджує електронодонорний ефект метильної групи (основний стан). У збудженому стані спостерігається протилежне явище (табл.1-4).

Таблиця 2

Величини ефективних зарядів сполук-аналогів симетричних триметинів (без 3-метильного замісника)



R ₁	R ₂	Квантово-хімічний стан	q _o	q _{meso}	Δq	q _N
C ₂ H ₅	H	o	-0,1123	0,0839	0,1028	0,2801
		з	0,1090	0,0585	0,0923	0,2807
CH ₂ C ₆ H ₅	H	o	-0,1136	0,0826	0,1033	0,2848
		з	0,1072	0,0593	0,0911	0,2859
CH ₂ C ₆ H ₅	6-CH ₃	o	-0,1160	0,0678	0,0999	0,2834
		з	0,0967	0,0618	0,0851	0,2843

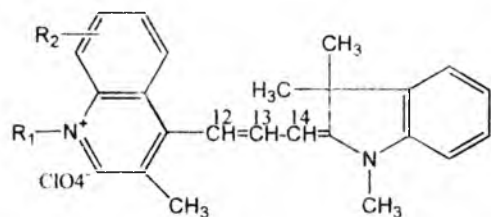
Продовження табл.2

C ₆ H ₅	H	о	-0,1747	0,0795	- 0,1430	0,3464	
		з	0,0991	0,0544	0,0842	0,3566	
C ₆ H ₅	бензо [f]	о	-0,1197	0,0680	- 0,1025	0,3502	
		з	0,0917	0,0475	0,0770	0,3513	
1-о- C ₆ H ₄ -S-8		о	-0,1181	0,0653	- 0,1005	0,3544	
		з	0,0256	0,0673	0,0395	0,3604	

Центральний мезо-атом вуглецю 3-метилзаміснених триметинів має нижчі значення ефективних зарядів, ніж мезо-атом їх аналогів (табл.1-2). Вирівнюваність ефективних зарядів вища у поліметинів з 3-метильним замісником – як в основному, так і в збудженому стані (табл.1-4). Отже, довша система спряженого 3-метилзаміснених похідних веде до рівномірного розподілу π-електронної густини у поліметинівому ланцюзі.

Таблиця 3

Величини π-зарядів в триметинівому ланцюзі і на атомах азоту індохінокарбоціанінів (10-18)



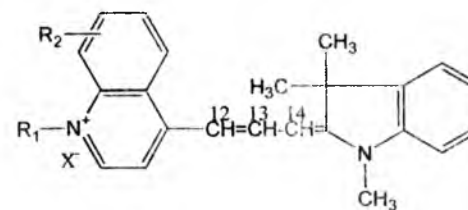
№	R ₁	R ₂	Кванто- ово- хімічний стан	q ₁₂	q ₁₃	q ₁₄	Δq	q _{Nx}	q _{Nind}
10	CH ₃	H	о	0,0553	-0,1644	0,2779	0,3734	0,2284	
			з	-0,0782	0,0661	0,1186	0,3574	0,2514	
11	CH ₃	6-OH	о	0,0460	-0,1624	0,0665	0,3786	0,2282	
			з	-0,0704	0,0287	0,1303	0,3550	0,2656	
12	C ₂ H ₅	H	о	0,0632	-0,1640	0,1514	0,3428	0,2287	
			з	-0,0753	0,0650	0,1151	0,3259	0,3163	
13	CH ₂ C ₆ H ₅	H	о	0,0633	-0,1640	0,1515	0,3428	0,2287	
			з	-0,0754	0,0650	0,1148	0,3258	0,3163	
14	CH ₂ C ₆ H ₅	6-CH ₃	о	0,0602	-0,1639	0,1494	0,3043	0,2284	
			з	-0,0773	0,0601	0,0945	0,2942	0,3111	

Продовження табл.3

15	CH ₂ C ₆ H ₅	6-OCH ₃	о	0,0501	-0,1600	0,1460	0,3489	0,2284
			з	0,0378	0,0248	0,0303	0,3060	0,2360
16	C ₆ H ₅	H	о	0,0584	-0,1622	0,1081	0,4032	0,2287
			з	-0,0793	0,0578	0,1068	0,3079	0,3013
17	C ₁₀ H ₇	H	о	0,0660	-0,1116	0,1191	0,4081	0,2287
			з	-0,0665	0,1606	0,1513	0,4030	0,2607
18	1-о- C ₆ H ₄ - S-8		о	0,0366	-0,1538	0,1282	0,4296	0,2282
			з	0,0447	0,0213	0,1116	0,4008	0,2568

Таблиця 4

Величини ефективних зарядів в триметинівому ланцюзі сполук-аналогів (10-18) без 3-метильного замісника



R ₁	R ₂	Кванто- хімічний стан	q ₁₂	q ₁₃	q ₁₄	Δq	q _{Nx}	q _{Nind}
H ₅	H	о	-0,1021	0,1179	-0,1266	0,1630	0,2903	0,3254
		з	0,1226	-0,0588	0,0607	0,1209	0,2758	0,4001
H ₁	H	о	0,1079	0,1019	-0,1335	0,2354	0,3928	0,3184
		з	0,1077	0,0649	0,0440	0,1149	0,3762	0,3882
H ₂ C ₆ H ₅	H	о	-0,1025	0,1186	-0,1271	0,1629	0,2955	0,3249
		з	0,1219	-0,0592	0,0597	0,1207	0,2812	0,3993
H ₂ C ₆ H ₅	6-CH ₃	о	-0,1229	0,1131	-0,1282	0,1609	0,2955	0,3236
		з	0,1160	-0,0592	0,0515	0,1168	0,2815	0,3940
H ₆ H ₅	H	о	-0,1986	0,1148	-0,1256	0,1603	0,3557	0,3256
		з	0,1156	-0,0521	0,0471	0,1111	0,3566	0,3928
H ₆ H ₅	Бензо [f]	о	-0,1033	0,1048	-0,1305	0,1569	0,3624	0,3206
		з	0,1173	-0,0398	0,0463	0,1047	0,3479	0,3942
1-о- H ₄ -S-8		о	-0,1027	0,1030	-0,1030	0,1553	0,3687	0,3295
		з	0,0127	-0,0542	-0,0444	0,0448	0,3692	0,3380

1. Влияние заместителей в пиридиновом кольце на максимумы поглощения хиноцианиновых красителей. / О.М. Верста, Б.М. Гуцуляк, М.В. Мельник, З. Л. Новицкий // Тез. 5-Всесоюзного симпозиума "Физика и химия полиметиновых красителей" – М. – 1989. – С.83 – 34.
2. Качковский А. Д. Строение и цвет полиметиновых красителей. – К. : Наукова думка, 1989. – С.5.
3. Корнилов М. Ю., Дехтярь М. И., Качковский А. Д. / Направленный поиск ЭВМ гетероциклов для цианиновых красителей. // Химия гетероцикл. соедин. –1984. – № 2 – С.41 – 45.
4. Полиметиновые красители из 3-замещенных солей хинолина. / Б.М.Гуцуляк, З.Л. Новицкий, М.В. Мельник, О.М. Верста // Тез. 4-Всесоюзного симпозиума «Физика и химия полиметиновых красителей.» – М. – 1985. – С. 44 – 45.
5. Стрэйтвизер Э. Теория молекулярных орбит для химиков органиков. – М. : Мир, 1965. – С.435 – 440.
6. Luch B. N. Heckel M.O. Calculations Correlating Amino Proton Shifts Basis Strengs and Hammet Substituend Anilines // Tetrahedron Letters, – 1969. – N17. – P.1350 – 1360.

Versta – Yadlosh O., Slabjak O. Magnitudes effective of changes of a circuit symmetrical and asymmetrical polymetyns. There was compared quantal-chemical parameters of symmetric and asymmetrical 3-methylchynolinium of dyes received at interaction of quarter salts 3-metyllepudinium with 3-metylphormalinium. New synthesized connections have appeared interesting object for definition them electronical of a structure. With the help of a method Hewkel and program NMO determined effective of charges polymetyn of a circuit and atoms of nitrogen. Tabl.4, 1.litr.6.

Сергій Курта, Микола Хабер, Ігор Микитин

ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ ІНГІБУЮЧИХ ДОБАВОК БЕНЗОЛУ ТА ГЕКСАХЛОРБЕНЗОЛУ НА ПІРОЛІЗ 1,2-ДИХЛОРЕТАНУ

Вступ

У діючому виробництві вінілхлориду збалансованим методом однією з основних є стадія піролізу 1,2-дихлоретану (ДХЕ), продуктами якої є вінілхлорид (ВХ), хлороводень і непрореагований 1,2-дихлоретан.

Поступаючий на піроліз 1,2-дихлоретан підігрівається, випаровується, перегрівається і при температурі 500-520°C та тиску 25 атм піддається піролізу за наступним рівнянням реакції:



Одночасно з основною реакцією розпаду дихлоретану з утворенням вінілхлориду проходить ряд бічних реакцій. Піролізу піддається 45-60 % ДХЕ. При конверсії ДХЕ більше 60 % значно зростає вихід бічних продуктів і відбувається інтенсивне коксоутворення. Тому потужність виробництва ВХ визначається фактично часом роботи печей піролізу між регенераціями. Час роботи печей збільшується при зменшенні утворення коксу, що можливо при пониженні температури піролізу на 70°C. Зниження температури можливе за рахунок застосування технології ініційованого піролізу. Це дозволяє зберегти ступінь конверсії 1,2-дихлоретану на рівні 50 % при зменшенні температури піролізу до 430-450°C (проти 500-520°C за відомою технологією) [1,с.43].

Для вивчення нової технології на стадії піролізу виробництва вінілхлориду, де в якості інгібуючої добавки можуть застосовуватись як тверді, так і рідкі відходи виробництва чогирихлористого вуглецю (ЧХУ) та перхлоретилену (ПХЕ), було поставлене завдання дослідити вплив добавки (бензолу, гексахлорбензолу (ГХБ) на ступінь конверсії дихлоретану.

Експериментальна частина

Процес легідрохлорувания дихлоретану проводиться на установці, яка схематично зображена на рис.1. У досліді використовували реактор диференціального типу з мішалкою. Частота обертів підтримувалась

постійною і становила 1500 об./хв. Дихлоретан у суміші із інгібітором заливався в мірник 2, реактор 4 і випарник 3 були забезпечені кожухами, за допомогою яких відбувався нагрів реактора і випарника до заданої температури. Регулювання і підтримання температури в обох апаратах відбувалось автоматично. У досліді температура у випарнику підтримувалася на рівні 210-220°C, що дозволяло подавати в реактор перегріту пару дихлоретану. Температура в реакторі підтримувалася на рівні 500(±2)°C. При досягненні у випарнику і реакторі заданої температури, на електролізер 1, наповнений 1н. розчином NaOH подавали напругу. Силу струму, що подавали на електролізер, регулювали з допомогою блоку живлення електролізера 5. Водень, що виділявся в електролізері, витісняв еквівалентну кількість 1,2-дихлоретану з мірника 2 і подавався у випарювач 3.

У всіх дослідах надходження дихлоретану підтримувалась постійною і становила 12 мл/год., що відповідало 18-20с перебування ДХЕ в реакторі [2,с.156].

Виходячи з реактора 4, пірогаз піддається гартуванню у заповнений насадкою колоні 6, шляхом орошення холодною водою з мірника 7. Одночасно з охолодженням пірогазу, відбувалась абсорбція хлористого водню водою з утворенням слабкої соляної кислоти. Остання разом із сконденсованими продуктами, збиралась в нижній частині колонки 6. Несконденсовані продукти, що складаються в основному з винілхлориду і в'япарів дихлоретану, пропускали через осушувальну колонку, заповнену прокаленим хлоридом кальцію, і збирали в збірнику. Після виходу на технологічний режим проводились попередні випробування установки на протязі 1 год. Потім проводили досліди. При їх проведенні контролювалась температура у випарнику і реакторі, витрата вихідного дихлоретану і кількість отриманих продуктів [3,с.35].

Метод визначення ступеня конверсії 1,2-дихлоретану оснований на аналітичному визначенні масової частки хлороводню у водному і органічному шарі продуктів реакції.

Зібрані у нижній частині колонки органічну і водну фази відділяють одну від одної за допомогою діляльної воронки. Органічний шар зливали в склянку і зважували, а водну фазу переносили в мірну колбу місткістю 250 мл і відтитровували соляну кислоту 0,1н розчином NaOH.

Конверсію ДХЕ розраховували за формулою:

$$\alpha = \frac{99}{36,5} \frac{g_1}{g_2} 100\% \quad (2)$$

де 99 – молекулярна маса дихлоретану, г;

36,5 – молекулярна маса хлороводню, г;

g_1 – сумарна масова частка хлористого водню у водному і органічному шарі, г;

g_2 – масова витрата 1,2-дихлоретану, поданого в реактор, г.

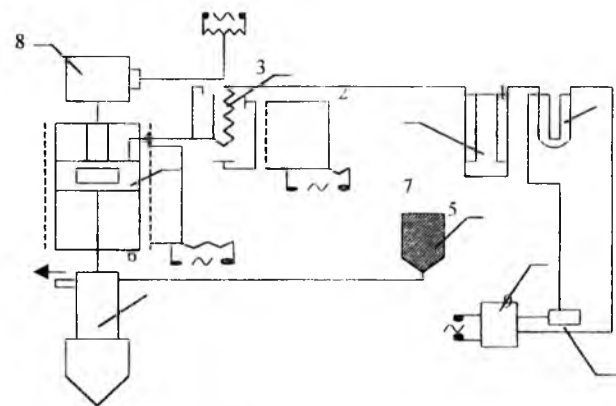


Рис. 1. Схема установки піролізу 1,2-дихлоретану:

1 – електролізер; 2 – мірник дихлоретану; 3 – випарювач; 4 – реактор; 5 – блок живлення; 6 – насадочна колонка; 7 – мірник води; 8 – електродвигун з мішалкою; 9 – міліамперметр

Результати та обговорення

У промислових умовах у дихлоретані, що направляється на стадію піролізу, масова частка бензолу наближається до 1 %. З метою виявлення інгібувочої дії бензолу, досліджувався вплив його концентрації у дихлоретані на процес дегідрохлорування.

Вихідний дихлоретан, що застосовувався у всіх дослідах, мав склад за масою:

чотирихлористий вуглець	0,0516 %
бензол	0,0016 %
1,1,2-трихлоретилен	0,0588 %
хлороформ	0,1129 %
перхлоретилен	0,1039 %
дихлоретан	99,690 %

Спочатку були проведені зрівнювальні дослідження по термічному піролізу дихлоретану без добавок. Потім в аналогічних умовах проводились дослідження з добавками. Бензол подавався в кількості від 0,04 до 2 %. Отримані результати зведені в табл.1. З табл.1 видно, що додавання бензолу в кількості 0,05 % знижує ступінь конверсії приблизно від 52 до 47 %.

Таблиця 1

Вплив добавки на ступінь конверсії дихлоретану

Назва добавки	Кількість добавки, %	Середня ступінь конверсії, %
Вихідний дихлоретан без домішок	0	51,60
Бензол	0,04	48,91
	0,06	47,83
	0,15	46,53
	0,85	47,54
	1,18	51,05
	2,00	51,33

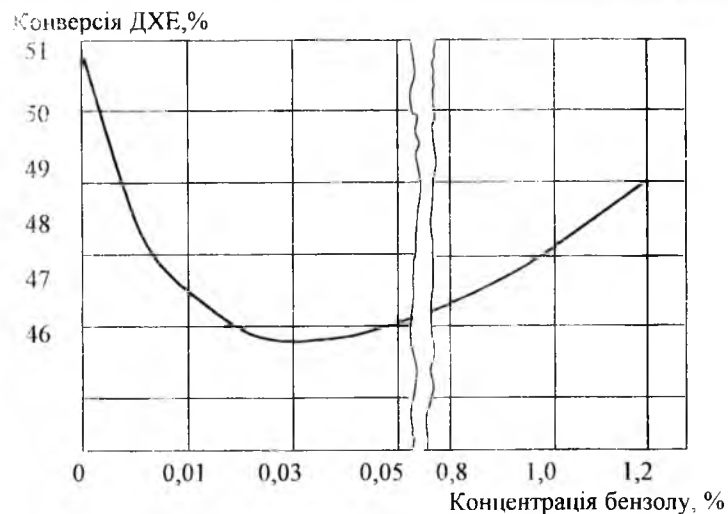


Рис.2. Залежність ступеня конверсії 1,2-дихлоретану від масової частки бензолу

На рис.2 показана залежність ступеня конверсії ДХЕ від масової частки бензолу. Видно, що бензол проявляє інгібуючу дію в межах масової частки від 0,02 до 0,5 %. Подальше збільшення масової частки бензолу (0,8-2 %) у вихідному дихлоретані практично не впливає на ступінь перетворення. Додавання 0,15 % бензолу зменшує ступінь конверсії до 46 %. Враховуючи, що у промислових умовах бензол постійно присутній (до 1 %) в дихлоретані, котрий направляють на піроліз, а також близькі температури кипіння бензолу та ДХЕ; то для виключення інгібуючої дії необхідна ефективна система очистки. При цьому потрібно мати на увазі, що така система повинна забезпечити масову частку бензолу у вихідному продукті на рівні 0,01 – 0,02 %.

У виробництві чотирихлористого вуглецю і перхлоретилену утворюються висококиплячі відходи. В якості основного компоненту вони містять гексахлорбензол (не менше 50 %), а також гексахлоретан (ГХЕ), гексахлорциклогексан (ГХЦ), перхлоретилен і інші хлорорганічні відходи. З метою дослідження можливості використання, як твердих, так і рідких хлорорганічних відходів, вивчали вплив гексахлорбензолу на ступінь перетворення дихлоретану [4,с.93]

Кубова рідина відходів може мати різний склад у масових частках: ЧХВ-3,6 %; ПХЕ-8,1 %; ГХЕ-9,1 %; гексахлорбутадієн - 4,7 %; ГХБ - 72,9 %; ГХЦ-1,6 %. Досліджувались суміші гексахлорбензолу в дихлоретані у межах масової долі 0,05-0,25 %.

У табл.2 приведені результати впливу добавки гексахлорбензолу на ступінь конверсії дихлоретану. Аналіз отриманих даних показує, що при дослідженні процесу дегідрохлорування дихлоретану в присутності гексахлорбензолу, додавання його в кількості 0,05 %, знижує ступінь конверсії з 49,74 % до 34,06 %, при цьому зі збільшенням масової частки ГХБ, ступінь перетворення падає (рис. 3).

Таблиця 2

Вплив добавки гексахлорбензолу на ступінь конверсії дихлоретану

Назва добавки	Кількість добавки, %	Середня ступінь конверсії, %
Гексахлорбензол	0,05	34,06
	0,15	32,07
	0,20	31,11
	0,25	29,95

З цих даних випливає, що у гексахлорбензолу сильніше виражені інгібуючі властивості, ніж у бензолу.

Конверсія ДХЕ,%

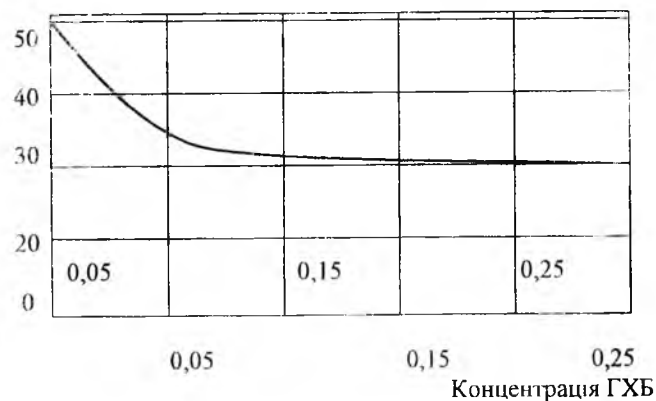


Рис.3. Залежність ступеня конверсії 1,2-дихлоретану від масової частки гексахлорбензолу

Висновки

1. На процес дегідрохлорування дихлоретану інгібуючу дію зумовлює наявність бензолу. При внесенні у вихідний дихлоретан 0,02 - 0,5 % бензолу ступінь конверсії падає до 47 - 49 %. Вміст бензолу вище 0,8 % у дихлоретані не впливає на ступінь конверсії дихлоретану.

2. При дослідженні процесу дегідрохлорування в присутності гексахлорбензолу, додавання його в кількості 0,05 % знижує ступінь конверсії з 49,97 до 34,06 %, а з підвищенням масової частки гексахлорбензолу у вихідному 1,2-дихлоретані знижується ступінь перетворення дихлоретану до 29 %.

1. Капкин П.Д., Савинецкая Г.А., Чапурин Е.И. Технология органического синтеза. - М: Мир, 1978. - С.43.
2. Азингер Ф. Химия и технология олефинов. - М: Нефть Горнотоплив-промиздат, 1972. - С.156.
3. Технологічний регламент виробництва вінілхлориду і дихлоретану. "Оріана".-1978.- С.35.
4. Справочник.Промышленные хлороорганические продукты./под ред. Л.А.Ошина. М: Химия, 1978. - С.93.

Kurta S., Haber M., Mykytyn I. Investigation of the influence inhibitors – benzene and hexachlorbenzene on the 1,2-dichlorethane decomposition. This work was made for the investigation of the inhibitors influence on the 1,2-dichlorethan decomposition. To study influence benzene and hexachlorbenzene on the 1,2-dichlorethane thermal decomposition. To state the inhibitory effect of the benzene – 0,05-1 % on the decrease conversion of the 1,2-dichlorethane thermal decomposition. Fig.3.Tabl.2.Litr.4.

Високомолекулярні сполуки

Діана Ставична, Дмитро Мельник, Олександр Шийчук

ВПЛИВ СТРУКТУРИ МАКРОМОЛЕКУЛ НА СТІЙКІСТЬ ПОЛІСТИРОЛУ І ПОЛІПРОПІЛЕНУ ДО ФОТОХІМІЧНОЇ ДЕГРАДАЦІЇ

Вступ

Полістирол і поліпропілен відносяться до найбільш поширених полімерів і тому дослідження їх стійкості до агресивних чинників навколишнього середовища займають важливе місце в полімерній хімії [1, с.5; 2, с.125; 3, с.136; 6, с.279]. Зокрема, в роботах [4, с.118; 5, с.136; 6, с.279] наведено результати досліджень впливу ультрафіолетового опромінення на кількість розривів та зшивок макромолекул у полістиролі і поліпропілені залежно від глибини опроміненого зразка. Як виявилось, кількісні параметри фотохімічної деградації вказаних полімерів значною мірою відрізняються – у полістиролі вони мають значно менші значення, ніж у поліпропілені. Оскільки УФ-експозиція обох полімерів була здійснена в ідентичних умовах, то одержані результати свідчать про те, що поліпропілен більш схильний до фотохімічної деградації, ніж полістирол.

На перший погляд, виявлений факт є досить несподіваним, оскільки поліпропілен майже не поглинає УФ-випромінювання. Натомість фенільні групи полістиролу є хромоформними і досить сильно поглинають ультрафіолет з довжиною хвилі 184, 200 та 255 нм [7, с.220]. Очевидно, пояснення різниці у швидкості фотохімічної деградації полістиролу і поліпропілену може бути здійснене з урахуванням того факту, що полімерний ланцюг руйнується не стільки внаслідок прямої дії ультрафіолетового випромінювання, як внаслідок деструкції кисневмісних радикалів.

З такої точки зору різниця у фотохімічній стійкості макромолекул визначається перш за все індукційними ефектами замісників у макрорадикалах. Для перевірки такого припущення в даній роботі проведено аналіз електронної і просторової будови макромолекул і макрорадикалів

полістиролу та поліпропілену з використанням квантово-механічних підходів. Одержані результати цілком узгоджуються з прямими експериментальними вимірами швидкості фотохімічної деградації вказаних полімерів.

Експериментальна частина

Значення ефективних зарядів на атомах розраховано з використанням методу PM3, а просторова будова – за методом AM1 з пакета прикладних програм HyperChem [8]. Розрахунки проводилися за допомогою версії HyperChem Release 6.01 for Windows на персональному комп'ютері з процесором Intel Celeron (робоча частота 458 МГц, оперативна пам'ять 128 МБ). Макромолекули поліпропілену і полістиролу склалися з фіксованої кількості мономерних ланок – 35 та 31 відповідно.

Оскільки крайні групи завжди мають певні відмінності в електронній структурі і тому не відображають закономірностей будови полімерного ланцюга, то аналіз і порівняння проведено для даних, які відповідають центральним ланкам змодельованих ланцюжків. Для стислого подання результатів розрахунків кожному атому мономерної ланки відповідного полімеру було присвоєно номер (рис. 1).

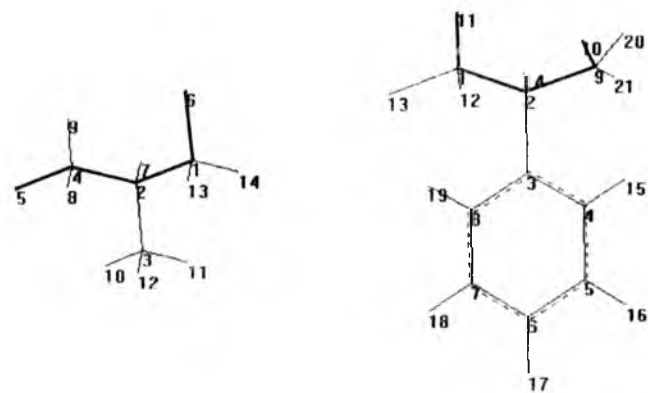


Рис.1. Умовні позначення атомів у мономерних ланках полістиролу і поліпропілену

Результати і обговорення

За результатами моделювання були розраховані значення ефективних зарядів на атомах карбону і гідрогену в макромолекулах поліпропілену та полістиролу (табл. 1 і 2).

Таблиця 1
Ефективні заряди на атомах у мономерній ланці поліпропілену

Молекула і радикал	Номер атома					
	1	2	3	6	13	7
макромолекула	-0,107	-0,089	-0,120	0,056	0,058	0,072
третинний макрорадикал	-0,052	-0,212	-0,063	0,059	0,059	-
вторинний макрорадикал	-0,218	-0,050	-0,112	-	0,111	0,077

Таблиця 2
Ефективні заряди на атомах у мономерній ланці полістиролу

Молекула і радикал	Номер атома					
	1	2	3	11	12	14
макромолекула	-0,130	-0,036	-0,061	0,070	0,072	0,086
третинний макрорадикал	-0,056	-0,159	-0,026	0,071	0,070	-
вторинний макрорадикал	-0,217	-0,036	-0,058	0,130	-	0,114

Отримані результати підтверджують очікувану подібність в електронній будові розглянутих полімерів і, разом з тим, показують певну відмінність значень ефективних зарядів на ключових атомах. Зокрема, з табл. 1 і 2 видно, що ефективні заряди на атомах гідрогену мають приблизно однакові позитивні значення як у поліпропілені (6,13,7 – табл.1), так і у полістиролі (11,12,14 – табл.2). Це означає, що первинне ініціювання впливом відриву атома Гідрогену молекулярним бірадикалом кисню буде відбуватися з приблизно однаковою швидкістю.

Атоми карбону з вільною валентністю у макрорадикалах помітно збільшують свій негативний заряд порівняно з аналогічними атомами у початкових макромолекулах (1,2 в табл.1,2), що цілком логічно пояснюється бажанням принаймі частково компенсувати неспарений спін. При цьому донорами електронної густини, як і годиться, виступають сусідні атоми карбону і гідрогену (1,3 і 2,3,13 в табл.1 та 1,3 і 2,3,11 в табл.2). В подальшому атоми карбону, які містять неспарений електрон та мають підвищений негативний заряд, стають мішенню для атаки електрофільною молекулою кисню з наступним утворенням нестійких пероксидних макрорадикалів.

Очевидно, саме на цій стадії дається взнаки різниця у електронній будові розглянутих макромолекул, оскільки атоми карбону у третинних макрорадикалах суттєво відрізняються своїми зарядами (порівн. 2 в табл.1 і 2 в табл.2). Очевидно, зменшення електронної густини на третинному макрорадикалі полістиролу відбувається за рахунок делокалізації вільної валентності на атомах сусіднього ароматичного ядра, тоді як у поліпропілені подібний ефект неможливий.

На відміну від третинних макрорадикалів, заряди на атомах карбону у вторинних макрорадикалах полістиролу і поліпропілену майже не відрізняються (див. 1 в табл.1 і 2).

Це також виглядає цілком логічним, адже вторинні макрорадикали обох полімерів мають однакову структуру найближчого оточення. Таким чином, дані з електронної структури макрорадикалів свідчать про те, що полістирол повинен бути більш стійким до фотохімічної деградації, ніж поліпропілен. Значну роль в реакційній здатності полімерів відіграє також і просторова будова макромолекул.

Тому в даній роботі здійснено порівняльний аналіз просторової структури макромолекул полістиролу і поліпропілену з точки зору стійкості до фотохімічної деградації.

На рис. 2 і 3 зображено фрагменти полімерного ланцюга вказаних полімерів, а в табл. 3 наведено величини довжин зв'язків і кутів між зв'язками (з нумерацією відповідно до рис.1).

Порівняння валентних кутів в макромолекулах поліпропілену і полістиролу показує, що біля вторинних атомів карбону валентні кути становлять близько 115° та 119° відповідно, тобто є більшими від теоретичного кута sp^3 гібридизації (109°28').

Таблиця 3

Довжини зв'язків і кути полімерів

	Довжина зв'язку		Валентний кут		Торсійний кут	
Полістирол	C2-C1	1,532	C11-C1-C2	119,27	C11-C1-C2-C9	-56,04
	C2-C9	1,528	C2-C9-C10	118,85	C11-C1-C2-C3	179,32
	C2-C3	1,504	C1-C2-C9	110,14	C10-C9-C2-C1	169,34
	C3-C4	1,404	C1-C2-C3	110,82	C10-C9-C2-C3	-66,78
	C2-H14	1,128	C9-C2-C3	112,11	C4-C3-C2-C9	70,54
	C1-H13	1,124	C2-C3-C4	122,83	C4-C3-C2-C1	-169,96
Поліпропілен	C4-C2	1,525	C5-C4-C2	114,93	C5-C4-C2-C3	175,21
	C2-C1	1,521	C4-C2-C3	109,03	C6-C1-C2-C3	-54,66
	C2-C3	1,516	C3-C2-C1	111,70	C5-C4-C2-C1	-61,48
	C2-H7	1,123	C6-C1-C2	114,93	C6-C1-C2-C4	-176,40

Таке відхилення можна пояснити ускладненнями в просторовому розміщенні бокових замісників (фенільних і метильних груп), внаслідок чого полімерний ланцюг дещо розтягується. Цей ефект зменшується на атомі карбону, безпосередньо зв'язаному з замісником (C2) – тут валентні кути є близькими до норми. З табл. 3 та рис. 2,3 добре видно, де стеричні утруднення є більшими у випадку більш об'ємного замісника – фенільної групи.

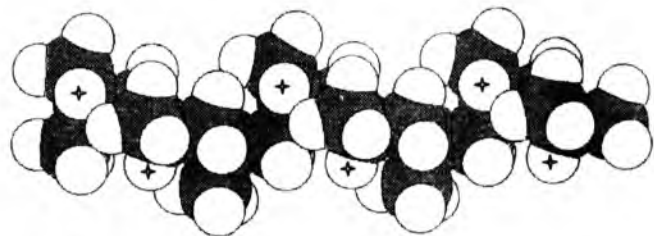


Рис.2. Фрагмент ділянки макромолекули поліпропілену (зірочкою позначено третинні атоми вуглецю).

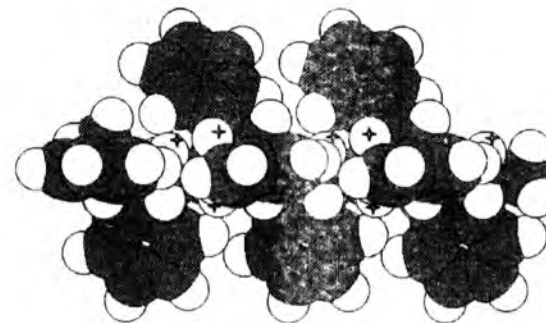


Рис.3 Фрагмент ділянки макромолекули полістиролу (зірочкою позначено третинні атоми вуглецю).

Таким чином, фенільні групи полістиролу більшою мірою зменшують доступ активних радикалів до активних центрів у макромолекулі, ніж це має місце у поліпропілені, метильні групи якого мають значно менші розміри. Для порівняння просторових утруднень на реакційну здатність третинних атомів карбону було виділено елементарні фрагменти ланцюгів досліджуваних полімерів (рис.4).

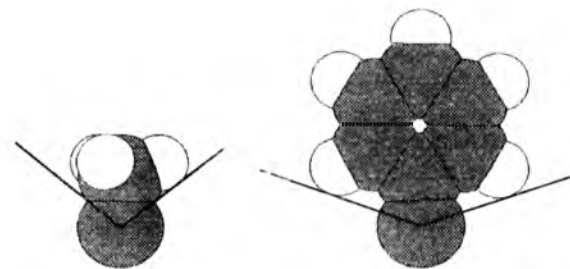


Рис.4. Кут, у якому функціональні групи перешкоджають доступу радикалів

Згідно з даними щодо структури макромолекул, поданих в таблиці 3, для цих фрагментів були геометрично розраховані кути, у яких реакційноздатні атоми карбону закриті від доступу активних радикалів. У випадку метильної групи величина такого кута складає $61,7^\circ$ а у випадку для фенільної групи – $118,8^\circ$. Перпендикулярно до зображеної площини такі кути в обох полімерах мають однакові значення $61,7^\circ$.

Таким чином, своїми великими розмірами фенільна група помітно перешкоджає доступу радикалів до сусідніх атомів карбону, що безпосередньо підвищує стабільність макромолекул у процесах радикального окислення.

Висновки

Квантово-механічні розрахунки показують, що макрорадикали поліпропілену і полістиролу помітно відрізняються за електронною будовою, що пояснює різницю у стійкості до фотохімічної деградації. Відмінності спостерігаються також у просторовому розміщенні бічних замісників, які порівнюванню екранують сусідні атоми і тим самим справляють додатковий вплив на стабільність макромолекул.

1. Денисов Е.Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. Л.: Химия. – 1990. – С.5
2. S.Girois, L.Audouin, J.Verdu, P.Delprat, G Marot Molecular weight changes during photooxidation of isotactic polypropylene // Polymer Degradation & Stability - 1996. - V.52. - N2. - P.125.
3. Qayyum M.M., White J.R. Effect of stabilisers on failure mechanisms in weathered polypropylene // Polymer Degradation & Stability. –1993. –V.41. – P.163.
4. Ставична Д.Я., Кіанторє О., Шийчук О.В. Сучасний підхід до вивчення деградації полімерів // Композиційні полімерні матеріали. – Т. 22., - № 2, - 2000. - С. 118.
5. Шийчук О.В., Уайт Дж.Р., Ставична Д.Я. Прискорення фотодеградації полімерів під впливом механічного навантаження, температури, фотоініціаторів. // Вісник Донецького ун-ту. Сер.А. Природничі науки.- 2002.- №2.- С.136-140.

6. Shyichuk A.V., Stavychna D.Ya., White J.R. Effect if tensile stress on chain scission and crosslinking during photo-oxidation of polypropylene // Polymer Degradation and Stability. –V.72 - 2001. – P.279.
7. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. Т.1. – М: Мир, 1983. – С.220.
8. Пакет программ HyperChem - Hypercub., 1994.

Stavychna D., Melnyk D., Shyichuk A. Influence of macromolecular structure on stability of polystyrene and polypropylene against photochemical degradation. Effective chart values for carbon and hydrogen atoms in macromolecules and macroradicals of polypropylene and polystyrene have been computed. The correlation between structure of macroradicals and reaction ability of macromolecules of polypropylene and polystyrene in photodegradation reactions has been explained. Fig.4, Tabl.3, Litr.8

Ольга Федоришин

МАС-СПЕКТРАЛЬНИЙ МЕТОД ДОСЛІДЖЕННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ ВОЛОКОН І КАРБОПЛАСТИКІВ, ОТРИМАНИХ ЗА ХМА-ТЕХНОЛОГІЄЮ

Вступ

Вміст вуглецевих волокон у полімерній матриці становить від 2 до 70%. Неприкклад, у політетрафторетилени, полііміді, ароматичному поліаміді оптимальний вміст коротких вуглецевих волокон коливається від 10 до 35%, а в терморезистивних смолах - довгих вуглецевих волокон коливається від 40 до 65% [1, с.93].

При терті та зношуванні вуглецеві волокна виступають над поверхню і полімерного композиту і піддаються складному термомеханічному напруженому стану, внаслідок чого руйнуються і взаємодіють із середовищем, в якому працює вузол тертя.

За ХМА-технологією [1, с.93] вуглецеві волокна (як на стадіях вихідної, так і кінцевої технології) піддаються обробці каталізаторами карбонізації та графітації в метані, азоті або інертних газів, а також подрібненню в апаратах при частоті обертання робочих органів до $50-375 \text{ с}^{-1}$ і максимальній лінійній швидкості до $40-330 \text{ м/с}$, що, у свою чергу призводить до активної хімічної взаємодії поверхні волокон із киснем повітря. Все це призводить до утворення на поверхні вуглецевих волокон кисневих та інших "сполук, які будуть визначати властивості полімерних композитів.

Тому, розробка або удосконалення методів дослідження вуглецевих волокон і карбопластиків, отриманих за ХМА-технологією, є науковим завданням. До таких методів можна віднести мас-спектральний.

Мас-спектральний аналіз зразків вуглецевих волокон на приладах . MX-7301 і MX-7303

Мас-спектри вихідних і модифікованих вуглецевих волокон, твердих мастил і продуктів зносу карбопластиків знімали за допомогою модифікованих спектрометрів MX-7301 і MX-7303. Експериментально досліджували виділення газових продуктів із вихідних вуглецевих волокон, продуктів зношування на повітрі та при зношуванні блочних композитів на

основі терморезистивних смол та термопластів, наповнених вуглецевими волокнами та вуглецевих волокон, підданих дробленню в млинку з подовими ножами або в дисембраторі (чи дезінтеграторі) при частоті обертання робочих органів $50-375 \text{ с}^{-1}$ та максимальній лінійній швидкості $39-330 \text{ м/с}$, а також подрібнених у кульовому млинку. Робоча частина камери кульового млинка була виконана зі сталі 45 (НКС 45-48) діаметром 65 мм і висотою 25 мм ; кількість кульок зі сталі ШХ-15 (HRC60) діаметром $12,7 \pm 0,05 \text{ мм}$ дорівнювало 35; число обертів $20-30$ за хв.; газове середовище: вологе повітря, сухий азот, вуглекислий газ, час випробувань від 0 до 1050 год. Після випробувань волокна досліджували методами мас-спектроскопії, рентгеноструктурного і термографічного аналізів, електронної мікроскопії і рН-метрії (мілівольтметр рН-121). Опис приладів і методики роботи на них та розшифровки спектрограм описані в [2, с.14; 3, с.20, 490.8].

Спектрометри мали такі параметри: максимальний робочий тиск в області джерел іонів 10^{-12} Па ; діапазон змін за масовими числами $1-400$; здатність до розв'язання на рівні 50% від інтенсивності ліній мас-спектра 1 а.е.м.; чутливість за аргоном не менше 10^{-3} А/Па ; поріг чутливості за аргоном не більше 10^{-8} Па ; 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.е.м.; енергія іонізуючих електронів 100 eV ; швидкість електрона $5,9 \cdot 10^6 \text{ м/с}$; час взаємодії електрона з молекулою складав $\sim 4 \cdot 10^{-17} \text{ с}$.

До спектрометрів були розроблені спеціальні вакуум-комутації системи напуску, система тертя вузла та прилад для розколювання лезом жмута вуглецевих волокон. Система напуску газів складалася із системи вентилів напуску, надвакуумних вентилів, високовакуумних пасток і проміжних об'ємів. Вузол тертя безпосередньо був зв'язаний із системою напуску. Спектрометр MX-7303 дозволяв знімати мас-спектри без $1(\text{H}^+)$ і $2(\text{H}_2^+)$ - іонів.

За допомогою форвакуумного та іонного насосів і прогріву до $1000 - 1200 \text{ К}$ у камері для аналізу досягали вакууму: при відсутності натікання газів $1 \cdot 10^{-9} - 1 \cdot 10^{-8} \text{ мм рт. ст.}$ при 273 К , а при натіканні $- 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ мм рт. ст.}$ при 273 К ; $2 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$ при $473-623 \text{ К}$; $2 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$ при 693 К ; $2 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$ при 893 К ; $6 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$ при 1073 К ; $2 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$ при 1273 К . Спектри знімали в діапазоні температур $323 - 1073 \text{ К}$ (для твердих мастил $323 - 1273 \text{ К}$). Для кожної зйомки і температури ($293 - 1273 \text{ К}$) записували фон камери (залишковий спектр). Залишковий спектр складався в

основному з масових чисел 1, 2,12, 16,18, 28, 44, але інтенсивність ліній цих іонів була набагато нижча, ніж для зразка.

Реєстрація і обробка мас-спектрів проводилася з використанням системи обробки даних Д-50 на базі ЕВМ "Нова 2110". Результати мас-спектрального аналізу представляли в системі координат:

$$J_i / \sum J_i = f(m/e),$$

де J_i - інтенсивність поліізотропного піка молекулярних іонів;

J_i - повний іонний потік;

$J_i / \sum J_i$ - відносна інтенсивність піків молекулярних іонів;

m/e - масове число.

Дослідження фону камери при 373 К і 1073 К та мас-спектру графітованого волокна ЛУ-2 типу НМ на основі ПАН-волокна (наважка 20мг), яке термооброблене при 2670 К в азоті, після нагріву при 373 і 1073 К показало, що залишковий спектр за найбільш інтенсивними лініями від ліній зразка ЛУ-2 становив: 5,7% для масового числа 14; 1,3% - 17; 2,5% - 18; 10,2% - 28; 2,5% - 32 при 373 К та 1% для масового числа 2; 5,6% -12; 1,6% - 15; 3,7% - 16; 9,4% - 17; 4,2% - 18; 10,3% - 28; 6,7% - 29; 4,9% - 32; 14,7% - 44; 0,5% - 52; 0,2% - 78; 2,8% - 90 при 1073 К.

Дослідження фону камери при 393 і 1073 К та мас-спектру вуглецевого волокна УТ-4 типу LM на основі ГЦ-волокна (наважка 5мг), яке термооброблене при 723 К у метані при наявності на поверхні $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (операція відмивки не проводилась), після нагріву при 393 К і 1073 К показало, що залишковий спектр за найбільш інтенсивними лініями від ліній зразка УТ-4 становив: 0,2% - для масового числа 12; 0,6% - 14; 0,6% - 15; 0,3% - 16; 1,3% - 17; 1,7% - 18; 0,3% - 27; 2,7% - 28; 0,2% - 29; 0,1% - 31; 0,3% - 43; 2,5% - 44; 0,3% - 45 при 393 К та 4,1% для масового числа 1; 2,6% - 2; 0,4% - 12; 1,9% - 14; 2,2% - 15; 0,7% - 16; 4,1% - 17; 5,3% - 18; 3,8% - 27; 2,3% - 28; 1,4% - 29; 0,9% - 44; 0,5% - 80 при 1073 К.

Для дослідів використовували кілька наважок від 5 до 190 мг, що дозволяло при обробці даних зменшити вплив залишкового спектру на результати експерименту (50 - 190 мг), досягати вакууму нижче 310^{-4} Па при натіканні газу (5-20 мг) і отримати порівняльні і надійні результати (табл. 1).

Таблиця 1
Відносна інтенсивність піків залишкового спектру камери при 573 К

Масове число	Наважка зразка УТ-4, мг		
	5	15	54
Фон камери відносно мас-спектра зразка, %			
12	4,2	2,0	0,7
16	6,5	3,3	1,1
18	20,9	16,3	4,5
28	11,3	5,2	2,0
44	3,4	1,4	0,5

Перетворення молекул речовини в іони проходило в джерелі іонів мас-спектрометра, де молекули зазнавали бомбардування електронами. Утворені іони збільшували свою швидкість в електричному полі аналізатора, описуючи складну траєкторію, яка мала в площині вигляд напівсинусоїди. Період напівсинусоїди залежав від співвідношення заряду іона до маси e_i / m_i . На напівсинусоїду накладалися високочастотні коливання змінної амплітуди.

Розгортка по масах здійснювалася зміною амплітуди U/V високочастотної напруги U при постійній напрузі V . Аналіз роботи мас-спектрометрів показав, що при $U/V < 0,167$ на колектор поступали тільки однозарядні іони. Експериментально був визначений режим роботи аналізатора при $U/V \approx 0,15$, при якому роздільна і чутлива здатність були оптимальними. Діапазон реєструючих мас розширювали за рахунок зменшення співвідношення U/V . Але при цьому безрозмірна стала мас-спектрометра зменшувалась, що приводило до збільшення чутливої і зменшення роздільної здатності, тому дослідження були обмежені масами 400. Між аналізатором і натікачем була розміщена діаграма товщиною 10 мкм для створення умов молекулярного режиму натікання.

Носіями зразків були корундовий тигель і кварцева колба, які очищалися від залишків попереднього зразка наждачною шкуркою і етиловим спиртом. Обезгажування колби з тиглем проводилися на протязі 1 год. при 700°C і 1 год. при заданій температурі. Решта деталей була виконана з немагнітної високолегованої нержавіючої сталі. Наважка визначалася на аналітичних терезах АДВ-200М з точністю 0,0001 г.

Зразок у тиглі (після приєднання до проміжного об'єму) витримували 10 хв при заданій температурі, відкривали натікач і записували мас-спектр газових компонентів, які були виділені із зразка.

Вимірювання температури здійснювали термопарою ХК, контроль тиску в проміжному об'ємі - манометром МАС-33. Напуском каліброваних газів визначали коефіцієнт чутливості мас-спектрометра

Енерго-мас-спектральний аналіз зразків на приладі ЕМАЛ-2

Результати термічної мас-спектроскопії доповнювали результатами на енерго-мас-лазерному аналізаторі. Для підвищення чутливості, забезпечення високої локальності і пошаровості аналізу іонів застосовували потужне імпульсне випромінювання квантового генератора з модульованою добротністю приладу ЕМАЛ-2.

Енерго-мас-аналізатор ЕМАЛ-2 мав індикаторний прилад із лазерним джерелом іонів, із розділенням іонів дослідної речовини в електричному і магнітних полях і реєстрацію іонів на фотопластину.

Пошаровий аналіз забезпечувався вакуумним маніпулятором, який складався зі столика для юстування і механізмів сканування по "х" і "у"-координатах.

Основні параметри ЕМАЛ-2: роздільна здатність - 2000; діапазон вимірювання по масових числах - 1-500; частота разової або безперервної роботи джерела іонів - 25 Гц; локальність плями 50 мкм; густина потоку випромінювання - $2 \cdot 10^4$ ГВт/м².

При такій густині потоку випромінювання енергія, яка внесена лазерним імпульсом на поверхню твердої речовини, викликала в місці взаємодії миттєве безфракційне випаровування і повну іонізацію речовини. Плазма, яка утворювалася при взаємодії когерентного випромінювання з твердою речовиною, містить іони із значним розсіюванням за енергіями і кутами вилітання. Частина плазми, яка була обмежена апретурним кутом, попадала на сітку (енергетичний спектр іонів, знаходився в межах 25-3000 В).

Витягування і формування пучка іонів із границі плазми здійснювали спеціальною системою електродів. Конфігурація електродів і відстань між ними відповідали розподілу потенціалу повного сферичного діода. Внаслідок дії поля такої системи із плазми, обмеженої поверхнею сітки, витягуються

позитивні іони, які формуються по осі електричної системи. При цьому склад пучка був адекватний складу аналізуючої речовини.

1. Полякова А.А., Хмельницький Р.А. Введение в масс-спектрометрию органических соединений. - М.-Л.: Химия, 1996. - С.14.
2. Полякова А.А., Хмельницький Р.А. Масс-спектрометрия в органической химии. - Л.: Химия, 1972. - С.20.
3. Хмельницький Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений - М.: Химия, 1980. - С.8.

Fedorishyn O. Mass-spectroscopy of carbon fibers and plastics reinforced by carbon fibers obtained by ChMA-technology. Mass-spectral characteristics of carbon fibers and plastics reinforced of carbon fibers are studied on mass-spektrometer MX-7301 and energy-mass-spectrometer Emal-2. Hydrogen separation was achieved on modification mass-spectrometer MX-7303. Mass-spectrograms was used for identification of chemical transformation in film on surface of carbon fibers. Tabl.1, Litr.3.

Композиційні матеріали

Владислав Свідерський, Лілія Караванович

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІІМІДУ, НАПОВНЕНОГО ГРАФІТОВИМИ МАТЕРІАЛАМИ

Вступ

Одним з визначальних факторів експлуатаційного режиму вузлів тертя є його теплова напруженість. Під дією температури і температурного градієнту змінюються фізико-механічні властивості матеріалів, а це призводить до зміни механохімічних процесів тертя, характеру контактування фрикційних зв'язків та інтенсивності зношування. Забезпечити оптимальну величину температурного градієнту можна зміною теплопровідності полімерного матеріалу [1, с. 43; 2, с.43].

З цією метою досліджено закономірності зміни теплоємності і коефіцієнта теплопровідності ароматичного полііміду ПМ-69, а також антифрикційних матеріалів на його основі в залежності від температури. Поліілід наповнювали 10-50% колоїдного графіту С-1 (зольність 1,5%; основна фракція 1-8 мкм., залишок частинок ≤ 3 мкм 0,5%) та 10 - 40% графітованого низькомодульного волокна із тканини ТГН-2м, яка отримана при 2400°C в азоті з гідратцелюлози (довжина волокон 20-300 мкм, основна фракція 80-140 мкм).

Експериментальна частина

Вимірювання коефіцієнтів теплопровідності і теплоємності матеріалів проводили за допомогою приладів для теплопровідності ИТХ-400 і теплоємності ИТС-400 в монотонному режимі нагрівання на зразках циліндричної форми діаметром $15 \pm 0,3$ мм і висотою 1 - 5 мм. Число повторних вимірювань дорівнювало 6. Гарування проводилося на зразках із кварцового скла. Для зменшення контактного теплового опору робочої поверхні зразка, термоміра і мідного стержня мастили тонким шаром поліметилфенілсилоксанової рідини ПФМС-4.

Попередньо було проведено 100 рівноточних вимірювань теплоємності і теплопровідності матеріалу Ф4К20 при 323 і 473 К. Це дозволило встановити (перевірка гіпотези за критерієм Пірсона при рівні значущості 0,05), що результати підпорядковані нормальному закону розподілу. Похибка вимірювання теплоємності складала 0,5 – 3,5%, теплопровідності – 0,5 - 4,5% в діапазоні температур 293 – 523 К.

Результати дослідження та обговорення

На рис. 1 і 2 приведені залежності теплоємності полііміду та композиційних матеріалів на його основі від температури.

Як видно з рис. 1 і 2, із збільшенням температури теплоємність матеріалів зростає, при цьому можна встановити загальну тенденцію: наповнення полімеру дисперсними і волокнистими графітованими наповнювачами приводить до зменшення теплоємності і цей ефект проявляється тим більш виразно, чим більшим є вміст наповнювача; із зростанням температури теплоємність полііміду і композитів на його основі збільшується. На рис. 3 і 4 приведені залежності коефіцієнта теплопровідності полііміду та композиційних матеріалів на його основі від температури. Як видно з рис. 3 і 4, коефіцієнт теплопровідності, полііміду ПМ-69 та антифрикційних матеріалів на його основі зростає із збільшенням температури. Характер температурної залежності теплопровідності полімерних матеріалів визначається відношенням величин об'ємної теплоємності (C_V) і середньої довжини вільного пробігу фононів (l), а також їх варіюваннями із зміною температури. Коефіцієнт теплопровідності полімерних матеріалів можна представити у вигляді:

$$\lambda = \frac{1}{3} C_V \bar{V} l \quad (1)$$

де \bar{V} – середня швидкість звуку.

Як було показано вище, теплоємність досліджуваних полімерних матеріалів збільшується із зростанням температури, що є характерною особливістю лінійних полімерів (рис. 1 і 2). При зростанні температури від 298 до 473 К довжина вільного пробігу і швидкість звуку зменшується за рахунок розсіювання: енергії при фонон-фононовій взаємодії, однак зростання теплоємності переважає над зменшенням l і \bar{V} . Крім того, встановлено, що для матеріалів з аморфною чи дрібнодисперсною

структурою, де розмір бездефектних областей малий, довжина вільного пробігу також мала і не залежить від температури.

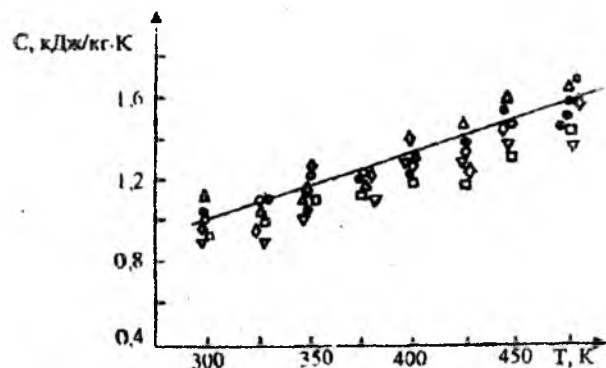


Рис.1. Залежність теплоємності композиційних матеріалів на основі ароматичного полііміду ПМ-69 і графітізованого волокна із тканини ТТН-2м (BV) від температури: о - 0% BV; \diamond - 10% BV; \bullet - 20% BV; \square - 30% BV; Δ - 40 BV; ∇ - 50% BV

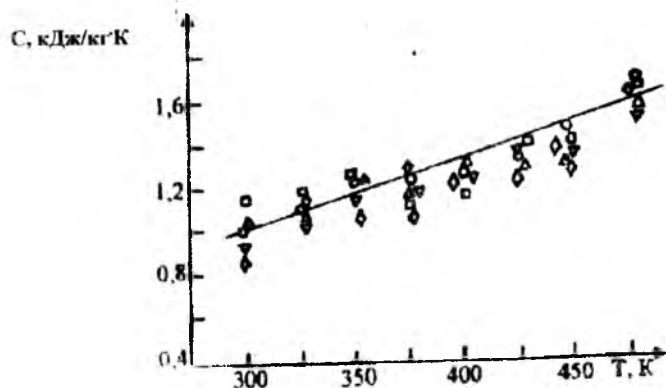


Рис.2. Залежність теплоємності композиційних матеріалів на основі ароматичного полііміду ПМ-69 і колоїдного графіту С-1 від температури: о - 0% С-1; \diamond - 10% С-1; Δ - 20% С-1; \square - 30% С-1- ∇ - 40% С-1

Встановлено, що, вводячи у склад композицій вуглецеві волокна з різною структурою, параметрами процесу отримання і ступенем графітизації, можна змінювати теплопровідність матеріалів в широких межах.

Досліджено вплив концентрації волокнистого наповнювача (вуглецевого волокна із тканини ТТН-2м) на теплофізичні властивості антифрикційних матеріалів на основі полііміду ПМ-69 (рис. 3).

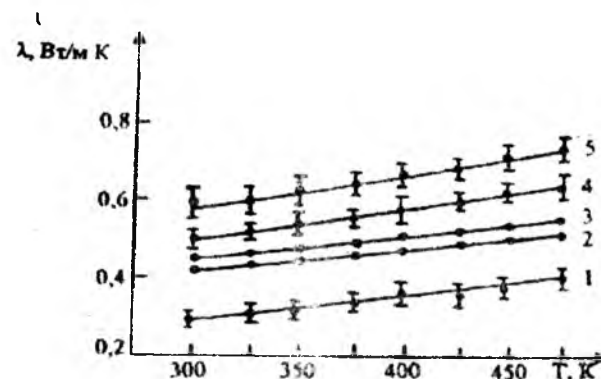


Рис. 3. Залежність коефіцієнта теплопровідності композиційних матеріалів на основі ароматичного полііміду ПМ-69 і графітізованого волокна із тканини ТТН-2м (BV) від температури: 1- 0% BV; 2 - 10% BV; 3 - 20% BV; 4 - 30% BV; 5 - 40% BV

Встановлено, що при введенні у склад композиції вуглецевого волокна із тканини ТТН-2м в кількості до 40 % спостерігається лінійне зростання коефіцієнта теплопровідності матеріалу від температури. З рис. 3 явно видно, що теплопровідність нелінійно зростає із збільшенням концентрації графітованого волокна. Ця залежність зростає із збільшенням температури випробувань.

Дослідження впливу концентрації дисперсного графітізованого матеріалу на теплопровідність полііміду (рис. 4) виявило, що при переході від волокнистої двовимірноупорядкованої структури графіту (волокно ТТН-2м) до дисперсної тривимірноупорядкованої структури (колоїдний графіт) зростає залежність коефіцієнту теплопровідності від температури і концентрації. Особливо ця залежність різко зростає при введенні

в поліімід більше 30% графіту С-1, що пов'язано з утворенням при даній концентрації теплопровідних каналів.

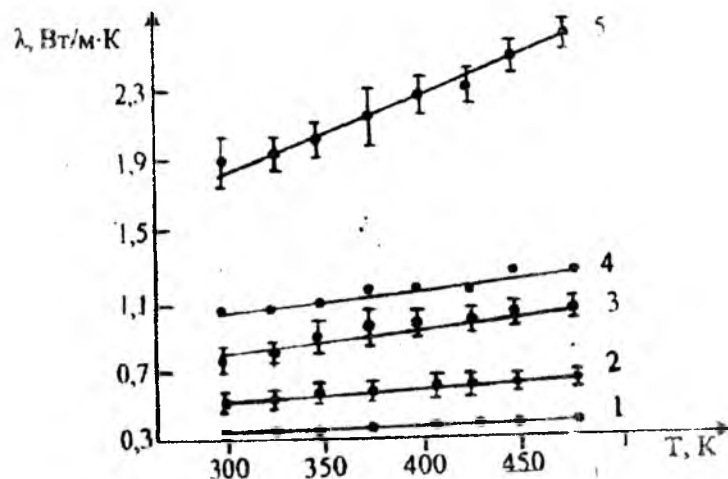


Рис.4. Залежність коефіцієнта теплопровідності композиційних матеріалів на основі ароматичного поліімиду ПМ-69 і колоїдного графіту С-1 від температури : 1-0% С-1; 2 - 10% С-1; 3 - 20% С-1; 4 - 30% С-1; 5 - 40% С-1

Теоретичний аналіз концентраційних залежностей теплопровідностей показав, що між експериментальними і розрахунковими даними за рівняннями Максвелла - Ейкена, Дульнева, Оделевського і Нільсена [3, с.5; 4, с.667; 5, с.4] є розбіжності:

1) при зміні об'ємної концентрації графітованого волокна ТГН-2м від 0,1 до $\varphi=0,4$ експериментальний коефіцієнт теплопровідності (при 292-343К) композиту змінюється від 0,44 до 0,68 Вт/м·К, а за рівнянням Максвелла – Ейкена від 0,44 до 0,97, за рівнянням Дульнева - від 0,51 до 1,1, за рівнянням Нільсена - від 0,42 до 0,91 і за рівнянням Оделевського - від 0,44 до 0,97 Вт/м·К;

2) при зміні об'ємної концентрації графіту С-1 від $\varphi=0,05$ до $\varphi=0,25$ експериментальний коефіцієнт теплопровідності композиту (при 293-343К) змінюється від 0,74 до 1,82 Вт/м·К, а за рівнянням Максвелла – Ейкена - від 0,44 до 0,65, за рівнянням Дульнева - від 0,44 до 0,71, за

рівнянням Нільсена – від 0,48 до 1,44 і за рівнянням Оделевського - від 0,38 до 0,65 Вт/м·К. Розрахунки за моделлю Нільсена найбільше наближені до експериментальних даних вимірювання теплопровідності за об'ємного вмісту наповнювача менше 0,2. При більшому вмісті наповнювача відхилення моделі від експерименту пояснюється утворенням агломератів наповнювача.

Висновки

1. Теплоємність системи поліімід - графітовий наповнювач зменшується із збільшенням вмісту наповнювача.
2. Теплоємність і теплопровідність поліімиду і композитів на його основі зростає із збільшенням температури.
3. Для систем поліімід - наповнювач існує дві характерні концентраційні ділянки $G < 20\%$ об. і $G > 40\%$ об.
4. При вмісті наповнювача $G < 20\%$ об. в полііміді розрахунки за моделлю Нільсена найбільше наближені, а за моделями Максвелла-Ейкена, Дульнева і Оделевського віддалені від експериментальних даних вимірювання теплопровідності.

1. Теплопроводность деформированных антифрикционных полимерных материалов / Г. А. Сиренко, В. П. Сви́дерский, В. Ф. Вельбой, Л. М. Кириченко // Композиційні полімерні матеріали. - 1992. - № 1. - С. 43.
2. Сиренко Г. А., Дробот О. С., Сви́дерский В. П. Теплопроводность углетекстолятов // Композиційні полімерні матеріали. - 2000. - Т.22. - № 1. - С.43.
3. Теплофизические свойства полимеров. - М.: Наука, 1973. - С. 5.
4. Оделевский В. Й. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем // Журнал техн. физики. - 1951. -Т.21. – № 6. - С. 667.
5. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. - М.: Химия, 1978. - С.

Svidersky V., Karavanovych L. Investigation of thermophysical properties of graphite filled polyimide materials. Thermophysical behavior of polyimide composites filled with graphite and carbon fibers have been studied in a wide temperature range. Two characteristic ranges have been revealed on concentration dependence: $\varphi < 20\%$ vol and $\varphi > 40\%$ vol. Composite behavior has been found differ essentially beyond the limits indicated.

Остан Згалат-Лозинський, Андрій Рагуля

ЗАКОНОМІРНОСТІ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА ФОРМУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ТУГОПЛАВКИХ НІТРИДІВ ТИТАНУ, АЛЮМІНІЮ ТА КРЕМНІЮ В УМОВАХ СПІКАННЯ З КОНТРОЛЬОВАНОЮ ШВИДКІСТЮ УЩІЛЬНЕННЯ

Вступ

Нанокристалічна кераміка на сьогоднішній час є новим та перспективним об'єктом досліджень, що пов'язано з цілим рядом унікальних властивостей, які матеріал набуває при переході в нанокристалічний стан [1, с.34; 2, с.40; 3, с.173, 4, с.131; 5, с.161; 6, с.2181]. Прикладом зацікавленості в розвитку даного напрямку матеріалознавства може слугувати той факт, що 2001 рік у США був проголошений пріоритетним для розвитку нанотехнологій з виділенням значних коштів на їх розвиток. Світовий ринок продуктів нанотехнологій в 2001 – 2002 році оцінюється в 30 – 50 мільярдів доларів з тенденцією приросту біля 10 % на рік.

Суттєвою відмінністю нанокристалічних матеріалів є прояв так званого „розмірного ефекту”. Згідно „розмірного ефекту” для ряду тугоплавких сполук твердість, як і міцність, зростає зі зменшенням розміру зерна в матеріалі. Базисом даної закономірності є відоме рівняння Петча-Холла, згідно якого можна підвищити твердість матеріалів, в тому числі і тугоплавких сполук, за рахунок надання їм наноструктурного стану. Перспективним з точки зору створення нових наноструктурних матеріалів з суттєво поліпшеними фізико-механічними та електричними властивостями є кераміка на основі тугоплавких сполук. Останні дослідження в області спікання нанокристалічних порошків тугоплавких сполук відкрили новий шлях до удосконалення функціональних характеристик матеріалу за рахунок „розмірного ефекту”. На основі тугоплавких сполук було отримано матеріали, твердість яких сягала твердості алмазу. Отриманню щільної нанокристалічної кераміки з високими значеннями структурно чутливих властивостей, такими як трищинистість, твердість, міцність та інші важливі фізико-механічні характеристики, також приділяється багато уваги. Проведено ряд досліджень зі спікання нанопорошків тугоплавких сполук, які в результаті показали на можливість розробки нових підходів до спікання нанопорош-

ків тугоплавких сполук з отриманням наноструктурної кераміки.

Доповненням до задачі отримання наноструктурних матеріалів на основі тугоплавких сполук є ідея поєднання в одному матеріалі властивостей його складових компонентів – тобто створення наноструктурних композиційних матеріалів на основі нітридів титану, алюмінію та кремнію, що ввібрали б в себе найкращі властивості кожного з компонентів, відкриває нові можливості в технології цих матеріалів [3, с.173; 4, с.131; 6, с.2181]

Методи очищення поверхні порошків тугоплавких сполук від таких небажаних домішок, як кисень, вуглець та органічні речовини дозволяють виділити найбільш прийнятні шляхи розробки методик обробки матеріалів перед консолідацією.

Особливу увагу приділено консолідації нанокристалічних порошків тугоплавких сполук з метою отримання щільної нанокристалічної кераміки. Проведений аналіз літературних даних про консолідацію нанокристалічних порошків тугоплавких нітридів титану, алюмінію та кремнію виявив дві істотні проблеми. По перше, це захист порошків від окислення під час їхнього виробництва і зберігання, оскільки нанокристалічні порошки адсорбують своєю поверхнею велику кількість газів: азот, кисень, хлор, вологу і т.д. Частина з них видаляються під час нагрівання у вакуумі чи робочому газі (азот, аргон, водень і т.і.). Але при високих температурах, враховуючи швидкоплинність процесу спікання, залишковий кисень може вкорінюватися в ґратки нітридів з утворенням оксинітридів чи оксидів у поверхневому шарі. У подальшому новосформовані фази можуть як прискорювати, так і сповільнювати процес спікання, а отже і впливати на структуру та властивості матеріалу. По друге, це потреба у виборі відносно простого і дешевого методу консолідації порошків тугоплавких сполук для одержання щільної наноструктурної кераміки з покращеними властивостями.

Розгляд сучасних теорій впливу „розмірного ефекту” на аномальну твердість нанокристалічних матеріалів дозволив виявити, що для розуміння аномальної поведінки нанокристалічних систем потрібно вирішити ряд актуальних на сьогоднішній час проблем: 1) отримання щільної наноструктурної кераміки з мінімальним вмістом домішок, 2) отримання інформації про границі зерен в нанокристалічних матеріалах та наявність дислокацій при переході розміру зерна через „критичну” позначку, коли має місце зворотній закон Петча-Холла; 3) аналіз отриманих результатів для виявлення механізмів аномальної твердості та „пом'якшення” матеріалів з наддрібною структурою та прогнозом

структури в спеченому матеріалі для досягнення максимуму його властивостей; 4) отримання наноструктурної кераміки об'ємом більше ніж 1 см^3 з однорідним розподілом структурних елементів.

Метою роботи є дослідження закономірностей структуроутворення нанокристалічних композитів на основі тугоплавких нітридів (TiN , Si_3N_4 , AlN) в процесах спікання з контрольованою швидкістю ущільнення, вивчення їх механічних і електричних властивостей та поведінки в режимі деформації при високих температурах для отримання матеріалів з суттєво покращеними фізико-механічними властивостями.

Для досягнення означеної мети в роботі були поставлені та вирішувались такі задачі:

- Розробка методів термообробки та зберігання нанопорошків тугоплавких сполук до спікання в вакуумі та газових середовищах для захисту їх від окислення та активації поверхні.
- Дослідження еволюції пористої та зернистої структури під час спікання нітридів титану з постійною швидкістю нагрівання та її зв'язку з механічними властивостями з подальшою розробкою оптимальних режимів спікання.
- Використання методики спікання з постійною швидкістю ущільнення нанокристалічних порошків TiN та композицій: 95 % TiN + 5 % AlN ; 95 % TiN + 5 % Si_3N_4 ; 50 % TiN - 50 % Si_3N_4 .
- Дослідження механічних та електричних властивостей спеченої кераміки.
- Вивчення еволюції структури та властивостей нанокераміки при деформації при високих температурах.

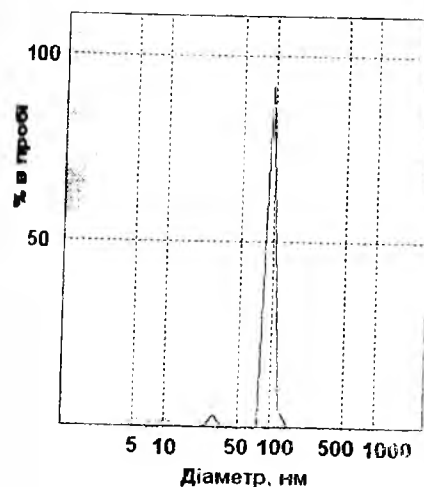
Експериментальна частина

Для атестації первинних нанопорошків та їх сумішей використовували такі методи: полюв-рентгеноструктурний та рентгенофазовий аналізи на приладі XRD 7 та ДРОН-3М; хімічний аналіз (за ГОСТ 27417-87 визначення кисню); гранулометрію на приладі "Zetasizer 1000 HS"; інфрачервону спектроскопію на приладі "Specord IR-75"; вимірювання питомої поверхні методом BET за адсорбцією азоту. Структурні дослідження нанокристалічних матеріалів проходили за допомогою просвічуючої та скануючої мікроскопії високого роздільного. Гранулометричний та хімічний склад первинних нанокристалічних порошків приведені в табл.1, а розподіл частинок за розмірами нанопорошків нітриду титану – на рис 1.

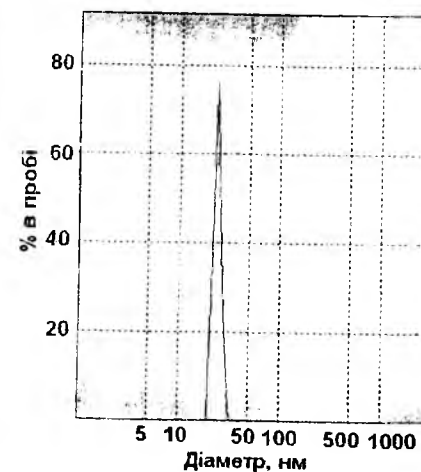
Таблиця 1

Гранулометричний та хімічний склад первинних нанокристалічних порошків

Порошок	Покриття для захисту	Розмір кристалітів, [нм]	Питома поверхня, [$\text{м}^2/\text{г}$]	Параметр ґратки, нм	[O], %	[N], %
TiN33	Відсутнє	15	33	$0,4233 \pm 0,0001$	3,8	20,3
TiN33A	ACI	15	33	$0,4241 \pm 0,0001$	1,8	19,8
TiN25A	ACI	45	25,7	$0,4244 \pm 0,0001$	1,81	19,2
AlN	Відсутнє	20 – 50	27	-	2,8	-
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	ACI	30-50	70	-	2,1	-



TiN33



TiN33A

Рис. 1. Розподіл частинок за розмірами нанопорошків нітриду титану

Еволюцію пористої та зернистої структури вивчали за допомогою вакуумної дилатометрії та аналізу ізотерм сорбції азоту за методом Хорвата-Кавазое. Механічні властивості отриманих матеріалів досліджували за допомогою методів наноіндентування в сукупності з визначенням мікро- і макротвердості. Також використовували методи визначення гарячої твердості нанокристалічних матеріалів та проводили тести на їх деформування при високих температурах. Для визначення електроопору було використано чотиризондовий метод виміру електропровідності.

Приготування і контроль нанокристалічних порошків тугоплавких сполук здійснювали у вакуумі та газових середовищах. Прилад складається з трьох основних систем: вакуумна система, система подачі та очищення газів та піч з кварцовим реактором. Основними характеристиками установки є: робочий вакуум до $3 \cdot 10^{-3}$ мм. рт. ст., робочий тиск газу (водень, азот, аргон) – 1,5 атм., максимальна потужність – 1,2 кВт, інтервал робочих температур термообробки 20 – 900 °С (похибка регулювання температури не більша, ніж ± 1 °С).

Спінання у вакуумі проводили за допомогою вакуумного дилатометра, оснащеного САД системою (робочий вакуум не гірше $5 \cdot 10^{-5}$ мм. рт. ст., максимальна температура процесу 2000 °С). Спінання в азоті та водні проводили в газовій печі "High Temperature Expert" (робочі гази: водень, аргон, азот; тиск робочого газу в камері – 20 кПа; максимальна робоча температура – 2200 °С) фірми "Thermal Technology Inc."

Методика приготування порошків до термообробки та виготовлення зразків полягала в наступному. По перше, це покриття нанокристалічних порошків тугоплавких сполук поверхнево-активною речовиною – алкенилсукцинімідом (АСІ), що включає в себе: приготування розчину АСІ в циклогексані; змішування нанокристалічного порошку нітрида титану чи композиції на його основі з розчином АСІ в циклогексані; обробку ультразвуком отриманої суміші протягом 20 хв. при температурі 45 °С; перемішування в магнітній мішалці протягом 20 хв. при температурі 45 °С; обробку ультразвуком протягом 20 хв. при температурі 45 °С; сушку в обертальному випаровувачі з постійним відкачуванням парів; грануляцію.

Оптимізація температурно-часового режиму спікання базувалася на роботах Палмора і Рагулі та полягала в отриманні температурно-часового профілю, для матеріалу який досліджується. На основі отриманої бази даних будували „кінетичне поле відгуку”. Базуючись на ньому, вибирали декілька профілів „температура – час”. За найбільш оптимальний проміж них вибирають той профіль, що відповідає умовам по швидкості

ущільнення, яка повинна не перевищувати максимальну допустиму швидкість ущільнення в кінці першої стадії спікання.

Мікроструктуру спечених зразків вивчали за зломом зразка на растровому електронному мікроскопі JEOL, а поліровану поверхню спеченого матеріалу - на скануючому електронному мікроскопі OXFORD. Просвічуючий електронний мікроскоп Hitachi (200kV) використовували для аналізу границь зерен і дефектів, а також використовували оптичний мікроскоп для аналізу поверхні зразків.

Структурні дослідження доповнювали визначенням областей когерентного розсіювання та розрахунку розміру зерен за методикою Уорела-Авербаха на програмі "Auto Quan" версії 2.4.0.1. Отже, електронна спектроскопія в сукупності з хімічним аналізом та інфрачервоною спектроскопією були проведені для визначення розчинення домішок в термооброблених та спечених кераміці в залежності від методу обробки нанопорошків до консолідації. Дослідження еволюції пористої структури під час спікання нанокристалічних порошків проводили на приладі „ASAP 2000M”, що визначає ізотерми сорбції азоту для визначення розподілу наддрібних пор в матеріалі.

Методи характеризації властивостей спеченої кераміки включали: вимірювання нанотвердості та модуля пружності матеріалів на приладі „Nanoindenter”; тест на мікротвердість – на приладі ПМТ-3 при навантаженні 50г, а визначення макротвердості та тріщиностійкості – проводили на приладі MICROMET-2103 при навантаженні 2000 г. Гарячу твердість матеріалів досліджували в діапазоні температур від 200 °С до 900 °С з кроком 100 °С при навантаженні 200 г у вакуумі $\sim 10^{-3}$ мм. рт. ст. Вивчення поведінки спечених зразків під тиском було проведено на машині для механічних випробувань в діапазоні температур 1200 – 1400 °С з різними швидкостями навантаження. Вимірювання електричного опору спеченої кераміки 50 %TiN + 50 %Si₃N₄ проводили при температурі 25 °С на обладнанні з чотиризондовим методом вимірювань малих опорів.

Результати дослідження

1. Поставлено дві задачі: зберегти за допомогою поверхнево-активної речовини нанокристалічні порошки нітридів титану та композитів на його основі від окислення впродовж періоду зберігання та перед спіканням видалити поверхнево активні речовини з його поверхні [1, с.34], для чого було розроблено та апробовано дві схеми термообробки нанокристалічних порошків (рис.2 і 3).

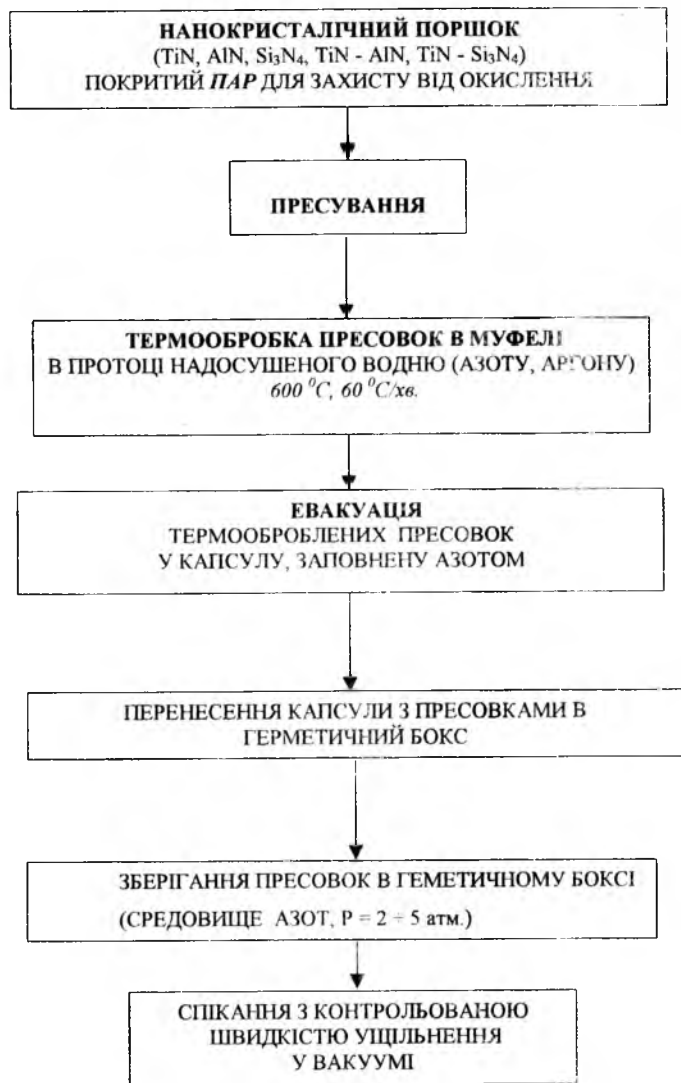


Рис. 2. Схема термообробки нанокристалічних порошків тугоплавких сполук перед спіканням в вакуумі

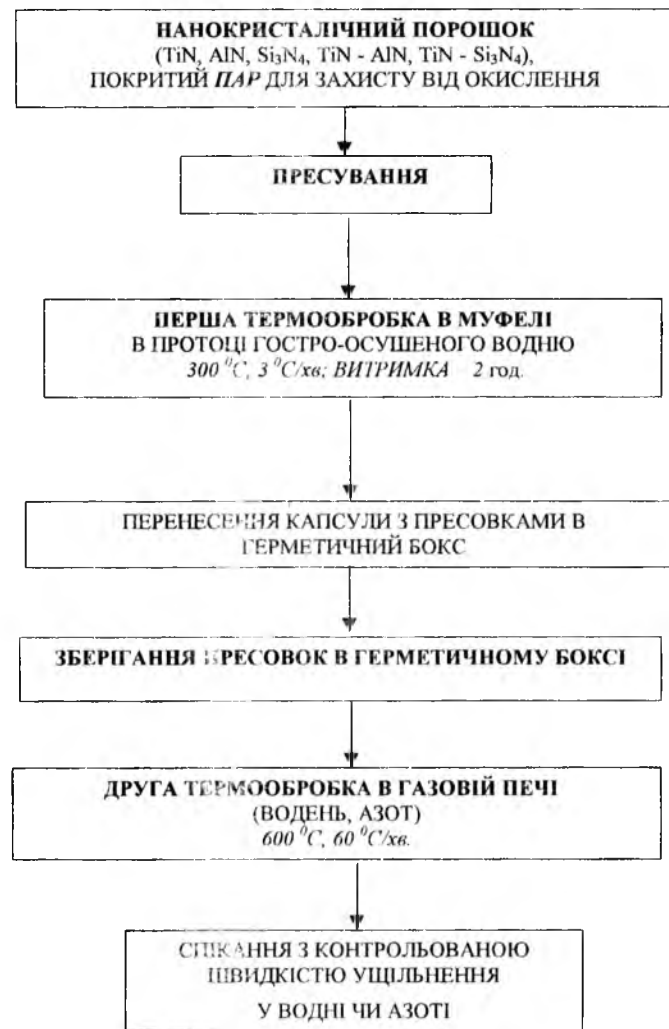


Рис.3. Схема термообробки нанокристалічних порошків тугоплавких сполук перед спіканням у водні чи азоті

Виявлено, що обробка і спікання нанокристалічних порошоків нітридів титану, як і нанокомпозитів на його основі, не захищених від впливу навколишнього середовища на поверхню матеріалу, приводить до утворення оксидних і оксинітридних фаз у спеченому матеріалі. В той час як обробка порошоків нітридів титану в газових середовищах призводить до часткового видалення захисної речовини. При проведенні термообробки нанопорошків тугоплавких сполук в газових середовищах оптимальним газом є водень. Використання азоту в якості газу для термообробки можливе лише при проведенні процесу за другою схемою термообробки.

2. При спіканні нанокристалічних порошоків нітридів титану та композитів на його основі вирішено два завдання [2, с40]: потреба у відносно простому і дешевому методі консолідації для одержання щільної наноструктурної кераміки на основі тугоплавких сполук; надання високих механічних та електричних властивостей кераміці за рахунок „розмірного ефекту”. Дослідження еволюції наддрібнопористої (рис.4) та зернової (рис.5) структури у кераміці на основі нітриду титану при спіканні з різними швидкостями нагрівання дало можливість виділити ділянку, в якій спостерігається інтенсивна усадка і несуттєва зміна розміру зерна, що надалі дозволило провести додаткову оптимізацію процесу спікання з контрольованою швидкістю ущільнення зі зниженням температури при досягненні 90 – 95% щільності з наступною витримкою для отримання щільної кераміки і збереженням розміру зерен спеченого матеріалу в межах нанообласті та істотним зниженням температури процесу.

Загальна схема оптимізованого процесу спікання з контрольованою швидкістю ущільнення показана на рис. 6, а розрахований за допомогою „поля кінетичного відгуку” режим для нанокристалічного порошку нітриду титану – на рис.7, що вперше дозволив отримати наноструктурну кераміку із зерном ~ 50 нм (вихідний порошок 15 нм) та чистими границями зерен (рис.8). Застосування ж оптимізованого методу спікання з контрольованою швидкістю ущільнення у водні та азоті дозволило отримати наноструктурні композити (95 % TiN + 5 % AlN; 95 % TiN + 5 % Si₃N₄ та 50 % TiN + 50 % Si₃N₄) об'ємом 1,5 – 2 см³ з рівномірним розподілом структурних елементів в об'ємі матеріалу, та розміром зерен не більше, ніж 70 нм (рис.9).

При проведенні досліджень визначено вплив середовища при отриманні нанокристалічних композиційних матеріалів на основі нітриду титану: для композиції 95 % TiN + 5 % AlN найбільш оптимальним є спікання в азоті, в той час як для композиції 95 % TiN + 5 % Si₃N₄ та 50 % TiN + 50 % Si₃N₄ найкращі результати отримані при спіканні у водні.

3. Властивості нанокристалічних матеріалів на основі безкисневих тугоплавких сполук На прикладі нітриду титану проведено теоретичну оцінку взаємозв'язку розміру зерна та твердості наноматеріалів. Визначено, що максимальна твердість для TiN досягається при розмірі зерна в 10 нм (рис.10).

Отримані дані свідчать про перспективність розробки нових технологій, що дозволяють зменшити розмір зерна в спеченій кераміці на основі нітриду титану для досягнення максимальних властивостей спеченого матеріалу.

Вперше за використанням оптимізованих режимів спікання з контрольованою швидкістю ущільнення було отримано щільний нітрид титану з розміром зерен менше, ніж 70 нм, та низьким вмістом кисню, який демонстрував надзвичайно високі показники твердості (26,8±2,47 ГПа), що безпосередньо пов'язано з проявом „розмірного ефекту”. Дані за гарячою твердістю нанокристалічних матеріалів на основі нітриду титану в порівнянні з матеріалами, розмір зерна в яких більше ніж 1 мкм, показують, що нанокристалічна кераміка на основі нітриду титану більш стійка при підвищених температурах (рис.11)

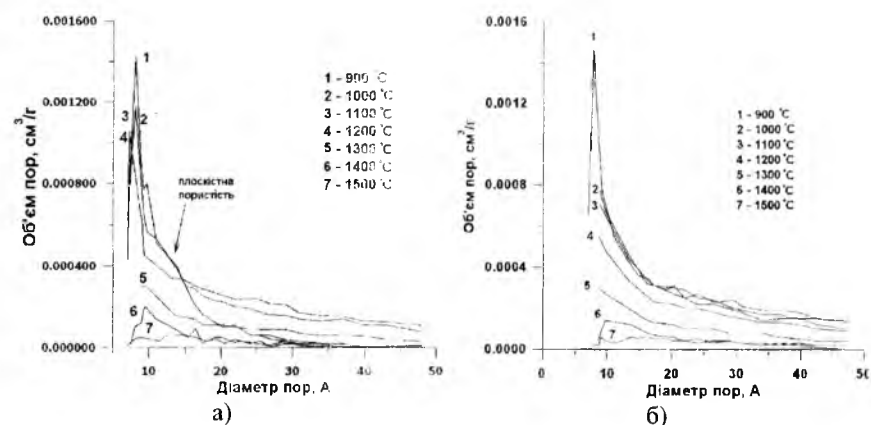
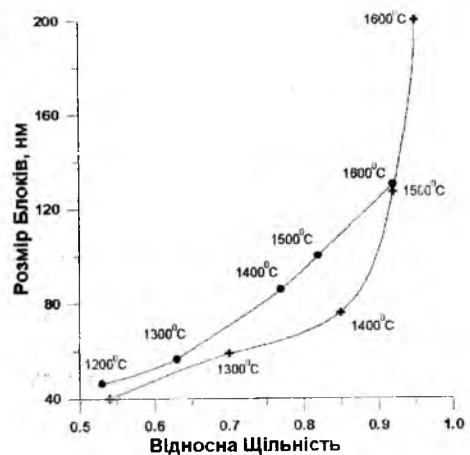
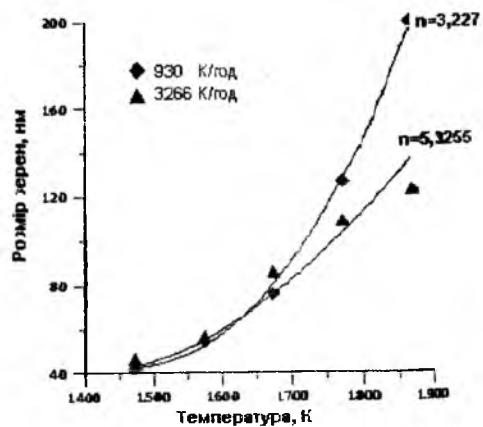


Рис.4. Еволюція структури наддрібних пор при спіканні в „повільному” і „швидкому” режимі нагрівання:
а) „Повільний” режим нагрівання (930⁰С/год);
б) „швидкий режим нагрівання



а) зміна розміру блоків і пористості в умовах неізотермічного нагрівання з швидкістю \bullet - $3266^{\circ}\text{C}/\text{год}$, \blacktriangle - $930^{\circ}\text{C}/\text{год}$



б) зміна розміру блоків і пористості в залежності від температури

Рис. 5. Спекання з контрольованою швидкістю ущільнення нанокристалічних порошків тугоплавких сполук

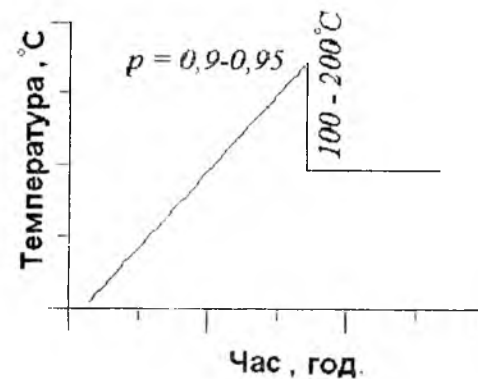


Рис.6. Оптимальними режимами спікання з контрольованою швидкістю ущільнення

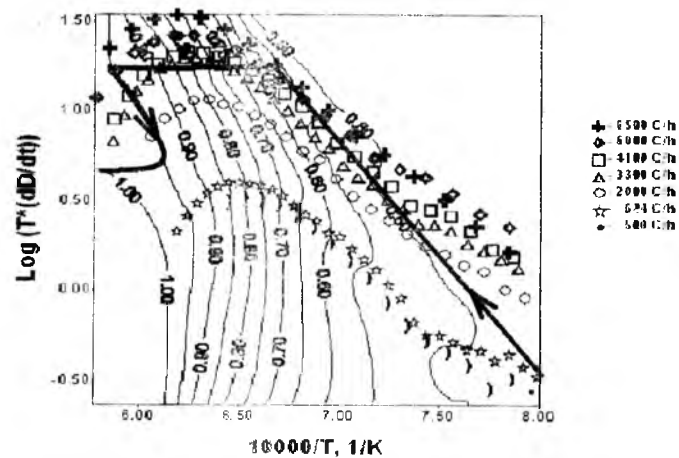


Рис.7. Кінетичне поле відступу з оптимальними режимами спікання з контрольованою швидкістю спікання, розраховані для TiN

Рис.8

СТРУКТУРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ
нанокристалічних зразків нітриду титану



двійникова границя зерен



великокутова границя зерен

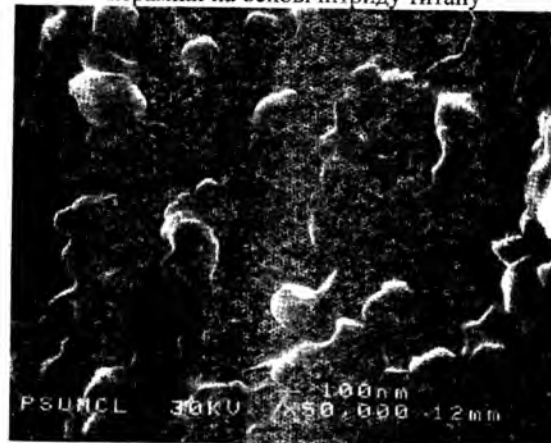


Зернограничні Дислокації

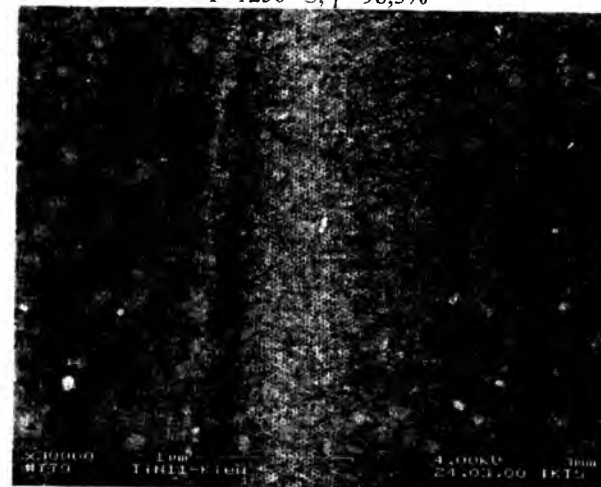
зернограничні дислокації в нітриді титану

Рис.9

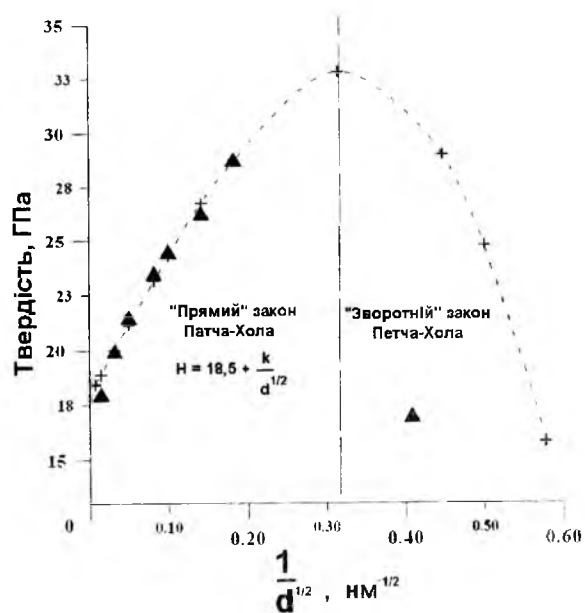
МІКРОСТРУКТУРИ
кераміки на основі нітриду титану



Отриманий за оптимізованим режимом спікання з контрольованою швидкістю ущільнення TiN
 $T=1250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\gamma=98,5\%$



Отриманий за оптимізованим режимом спікання з контрольованою швидкістю ущільнення TiN
 $T=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\gamma=98,4\%$



+ - прогнозована твердість, Δ - експериментальні значення.

Рис.10. Вплив "розмірного ефекту" на твердість нітриду титану

$$H = H_3 (1-f) + H_{23} f,$$

$$H_3 = H_{03} + k_3 d^{1/2},$$

$$H_{23} = H_{023} + k_{23} d^{1/2},$$

Критичний розмір зерен
Існування скупчення дислокацій в нітриді титану

$$d_c = \frac{Gb}{(1-\nu)H} = 10 \text{ нм}$$

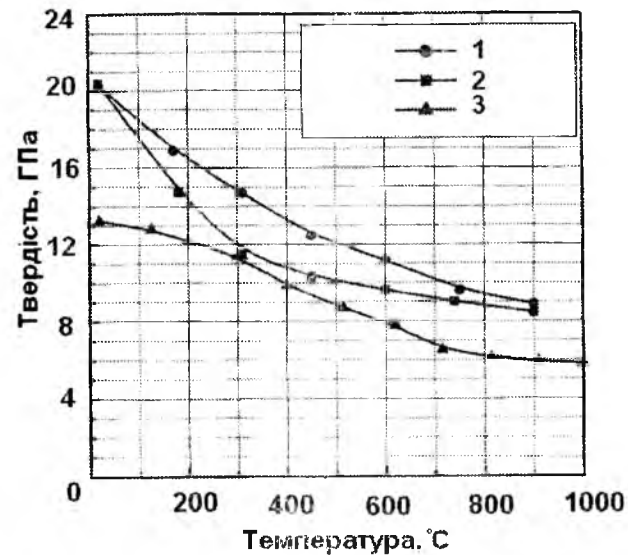


Рис. 11. Температурна залежність твердості нітриду титану

- 1 – TiN33 (розмір зерен ~50 нм, щільність ~ 98 %);
- 2 – TiN33A (розмір зерен ~ 50 - 70 нм, щільність ~ 98 %);
- 3 – TiN1000 (розмір зерен ~ 1 мкм, щільність ~ 94 %)

Наноструктурний композит складу 50 % TiN + 50 % Si₃N₄ мав електроопір $1,05 \cdot 10^{-1}$ Ом·см, що дає можливість застосування таких матеріалів в електророзрядних машинах. Додатково проведені тести на гаряче деформування нанокompозитів на основі нітриду титану виявили, що спечені наноструктурні матеріали з пористістю до 20 % можна деформувати при 1400°C в режимі надпластичності ($2,23 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$) з зменшенням пористості до 5% та зміною його форми. Крива деформації та типова структура нанокристалічного матеріалу, деформованого при високих температурах, приведені на рис. 12 і 13.

Отримані результати вказують на перспективність застосування даного методу як для зменшення пористості нанокераміки з прогнозованим зростанням зерен в 2-3 рази, так і в перспективі для отримання матеріалів довільної форми.

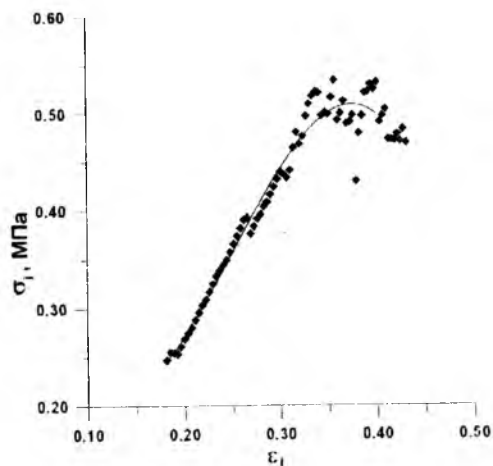


Рис.12. Деформація нанокристалічних матеріалів на основі нітриду титану при високих температурах

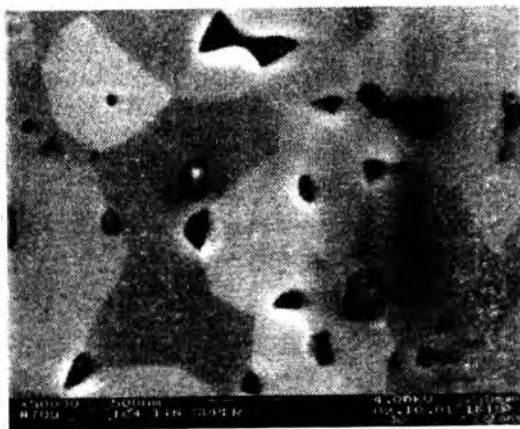


Рис.13. Структура деформованого зразку 95 мас.% TiN – 5 мас.% AlN (x 50 000)

Властивості нанокристалічної кераміки TiN приведені в табл.2, а нанокристалічної кераміки складу: TiN + 5 % AlN; TiN + 5 % Si₃N₄; TiN + 50 % Si₃N₄ – в табл.3.

Таблиця 2

Властивості нанокристалічної кераміки (TiN)

Параметри процесу та характеристики продукту	TiN25A	TiN33A
Термообробка	В азоті	У водні
Відносна щільність	0,98	0,985
Параметр ґратки, нм	4,2411	4,2362
Вміст кисню, %	2,95	2,34
Температура завершення процесу, °C	1400	1250
Розмір пор, нм	100-120	~30
Розмір зерна, нм	~150	50-70
Мікротвердість (P=0,5 Н), ГПа	20±2,2	23±0,5
Нанотвердість (P=120 мН), ГПа	22,4±0,26	26,8±2,47
Трщиностійкість, МПа*м ^{0,5}	2,4±0,1	4,2±0,4
Фазовий аналіз	TiN	TiN

Таблиця 3

Властивості нанокристалічних матеріалів на основі нітрида титану, отриманих в оптимізованих режимах спікання з контрольованою швидкістю ущільнення

Композиція	Умови спікання	Пористість	Розмір зерна, нм		HV, ГПа	E, ГПа	K _{1c} , МПа*м ^{1/2}	ρ, Ом*с*М
			TiN	AlN/Si ₃ N ₄				
TiN	Вакуум, 1250 ⁰ C	1,5	50-70	-	26,8±2,47		4,2	-
TiN + 5 % AlN	Азот, 1750 ⁰ C	2,3	360	140	17,03±0,75		4,61	-
TiN + 5 % Si ₃ N ₄	Водень, 1550 ⁰ C	2,8	50-70	<50	20,5±0,6	309	4,68	-
TiN + 50 % Si ₃ N ₄	Водень, 1550 ⁰ C	0	50-70	30-40	19,8±0,8	373	5,39	0,105

Висновки

1. Розроблено методики термообробки та зберігання до спікання нанокристалічних порошків тугоплавких сполук у вакуумі і газових середовищах (водень, азот та аргон) з метою їх очищення та захисту від окислення. Досліджено та апробовано дві технологічні схеми обробки, які дозволяють вилучити захисне покриття з поверхні нанокристалічного порошку.
2. Вивчено кінетику спікання кераміки на основі нітриду титану в неізотермічних режимах з різними швидкостями нагрівання і з контрольованою швидкістю ущільнення. Дослідження еволюції наддрібнопористої та зернистої структури дозволило визначити область (1200 – 300 °С) найбільш сприятливих умов та режимів спікання нанокристалічних порошків нітриду титану для отримання наноструктурної кераміки з „чистими” границями зерен.
3. Оптимізація процесу спікання з контрольованою швидкістю ущільнення дозволила суттєво знизити кінцеву температуру процесу на 300-400 °С при умові досягнення однакової щільності 98 %, а також істотно сповільнити зростання розміру зерна в матеріалі.
4. Спіканням в оптимізованих режимах з контрольованою швидкістю ущільнення нанокристалічних порошків нітрида титану та композицій на його основі було отримано наноструктурні композиційні матеріали з розміром зерен 50-70 нм та об'ємом понад 1,5 см³.
5. Показано доцільність використання водню для спікання композицій TiN + Si₃N₄ до розміру зерна 30 – 70 нм при температурі 1550 °С. Властивості таких наноструктурних композитів були суттєво поліпшені не лише за рахунок внеску кожної з фаз, але й завдяки зменшенню розміру зерен.
6. Проведено теоретичну оцінку взаємозв'язку розміру зерен та твердості наноструктурних матеріалів з урахуванням внеску границь зерен у загальну твердість нанокристалічного матеріалу. Визначено, що максимальна твердість для нітрида титану досягається при розмірі зерен у 10 нм, що співпадає з критичним розміром зерна, в якому існують скупчення дислокацій. В подальшому розмір зерен нітриду титану в 10 нм використовується як маркер для створення композиційних матеріалів на його основі.
7. Гаряче деформування чистого нітрида титану та наноккомпозитів на його основі виявили перспективність застосування даного методу для

зменшення пористості нанокераміки та отримання матеріалів довільної форми.

8. На прикладі нанокристалічних порошків нітрида титану розроблено методи термообробки та зберігання до спікання нанокристалічних порошків безкисневих тугоплавких сполук в вакуумі та газових середовищах (азот, водень та аргон) з метою очищення поверхні від захисної речовини та небажаних домішок. Вперше завдяки оптимізації режимів спікання з контрольованою швидкістю ущільнення отримано щільні нанокристалічні композити TiN + AlN і TiN + Si₃N₄ (розмір зерен 30-70 нм та щільність до 98 – 99% від теоретичної).
9. Вперше досліджено взаємозв'язок між структурою та механічними і електричними характеристиками отриманих наноккомпозитів. Для нітрида титану проведено прогноз зміни твердості в залежності від розміру зерен та знайдено, що оптимальне співвідношення розмір зерна – твердість досягається при розмірі зерна 10 нм.
10. Доведено доцільність використання водню як захисного газу при спіканні композитів TiN - Si₃N₄.

1. О.Б. Згалат-Лозинский, А.В. Рагуля, В.В.Скорород и др. Спекание нанокристаллических порошков тугоплавких соединений I. Хранение и предварительная обработка нанокристаллических порошков нитрида титана. //Порошковая Металлургия . – 2001 . – №9/10 . – С. 34.
2. О.Б. Згалат-Лозинский, В.Н. Буланов, И.И. Тимофеева и др. Спекание нанокристаллических порошков тугоплавких соединений II. Неизотермическое спекание нанокристаллических порошков нитрида титана. //Порошковая Металлургия . – 2001 . – №11/12 . – С. 40.
3. Zgalat-Lozynskyy O.B., Ragulya A.V., Herrmann M. Non-isothermal sintering of titanium nitride nanopowders // Functional Materials . – 2001 . – Vol.8 . – №1 . – P. 173.
4. Zgalat-Lozynskyy O.B., Ragulya A.V., Herrmann M. High Melting Point Nanocrystalline Ceramics // Proc. 15th Internationals Plansee Seminar . – Plansee . – Austria . – 2001 . – P. 131.
5. Zgalat-Lozynskyy O.B., Ragulya A.V., Herrmann M. Rate-controlled Sintering of Nanostructured Titanium Nitride Powders: NATO Science Series // Series II:Mathematics, Physics and Chemistry . - Vol. 16 : Functional Gradient Materials and Surface Layers Prepared by Fine Particles Technology. - 2000 . – P. 161.

6. Zgalat-Lozynskyy O.B., Ragulya A.V., Herrmann M. TiN-based Nanocrystalline ceramics // Proc. 7th Conference of the European Ceramic Society. – Brugge. – Belgium. – 2001. – P. 2181.

Zgalat-Lozynskyy O., Ragulya A. Regularity of structure and properties formation for nanocomposites based on high-melting titanium, aluminium and silicon nitrides under rate-controlled sintering. The purpose of the research were legitimacies of structure formation for nanocomposites based on high-melting nitrides (TiN, Si₃N₄, AlN) under rate-controlled sintering processes; analysis of their mechanical, electrical properties and behaviours under heat deformation. Researcher designs techniques of heat treatment and storage of nanocrystalline nitrides powders up to a sintering in vacuum and gas media (hydrogen, nitrogen and argon) with the purpose of their clearing and protection against oxidation

Optimized sintering process with controlled speed of shrinkage (RCS) has been successfully applied for TiN-based nanocomposites. Fully dense composite materials with grain sizes 50-70 nm and volume from above 1,5 cm³ have been obtained using optimized RCS-method. Moreover, the RCS-method was applied for sintering nanocomposites TiN - 5 wt. % Si₃N₄ and TiN - 50 wt. % Si₃N₄ and fully dense nanoceramics (30-50 nm) have been obtained at the temperature as lower as 1550 °C. The properties of obtained nanocomposites have been measured detected as for TiN - 5 wt. % Si₃N₄ hardness - 20,5 ± 0,6 GPa and fracture toughness 4,68 MPa·m^{1/2}; for TiN - 50 wt. % Si₃N₄ 19,8 ± 0,8 GPa and 5,39 MPa·m^{1/2} respectively.

Author determined that the maximum hardness for titanium nitride is reached at grain size of 10 nm (coincides a critical size of pile-up dislocations existence). The researches on heat deforming of titanium nitride and nanocrystalline composites on its basis demonstrate advantages of the given method for reduction porosity of nanocrystalline materials. Fig.14, Tabl. 3, Litr.6.

Лілія Мідак

АНТИФРИКЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ТИТАНУ ТА ЙОГО СТОПІВ

Вступ

Відомо, що у вузлах тертя і нерухомих ущільнювальних елементах, які працюють у хімічно-активних середовищах (водні розчини солей, кислот, лугів тощо), високу корозійну стійкість проявляють високолеговані сталі, а також технічний титан і його стопи. Титан та його стопи відрізняє від інших металів та стопів надвисока корозійна стійкість в океанській воді. Такі властивості дозволяють широко використовувати титан та його стопи у надводних і підводних суднах, військовій і цивільній авіації, ракетній техніці, хімічній та нафтохімічній промисловості. Україна має потужну сировинну і промислову базу для виробництва технічного титану та його стопів, однак, незважаючи на високі антикорозійні та фізико-механічні властивості титану, його застосування обмежене через незадовільні антифрикційні властивості.

Причиною цих властивостей титану є схильність його поверхні до холодного зварювання і налипання при терті. У даний час немає достатньо ефективних методів надання поверхні титану зносостійкості і низького значення коефіцієнта тертя. Тому питання про підвищення зносостійкості поверхні титану і створення пар тертя з титановою складовою є проблематичним. У таких вузлах тертя, як кульові затвори люків і направляючі приладів, або підшипники ковзання, ущільнення насосів океанської води та інших спеціальних об'єктів підводних човнів, а також рухомих і нерухомих ущільненнях рідинних хроматографів, які працюють у висококонцентрованих сольових розчинах або водних розчинах сильних кислот і лугів, у парі з титаном можна застосовувати полімерні матеріали. Разом з тим через особливості титану і його стопів підбір полімерної складової пари тертя є складним технічним завданням. Це вимагає, з одного боку, створення антифрикційних композиційних полімерних матеріалів для ущільнювальних елементів, які спроможні працювати по титанам та їх стопам в умовах високих або граничних навантаж при повному або обмеженому масштабі океанською водою або іншими хімічно-активними середовищами, а з другого боку – розробки новітніх технологій

модифікації поверхонь титану і його сполук для надання їм високої зносостійкості.

Про техніко-економічне значення розробки антифрикційних матеріалів нового покоління і методів модифікації поверхні титану і його сполук свідчить наступне. Створення рідинних хроматографів з істотно збільшеною кількістю аналізів вимагає матеріалів для ущільнювальних елементів, працездатних в хімічно-надактивних середовищах при питомих навантаженнях до 70 МПа і швидкості ковзання до 0,005-0,15 м/с. Забезпечення довготривалості кульових затворів підводних човнів (більше 45.000 циклів спрацювання) при мінімальному зношуванні ущільнювального елемента і кулі вимагає створення полимерного матеріалу для роботи в океанській воді при тиску до 40 МПа з фізико-механічними властивостями, наближеними до металічних.

Властивості титану та його сполук

Титан має значні переваги [1, с. 277] перед іншими конструкційними матеріалами: поєднання легкості, міцності і корозійної стійкості. Титанові сполуки за питомою міцністю переважають більшість сполук на основі інших металів при температурах від -250 до +550°C, а за корозійною стійкістю вони наближаються до благородних металів. За густиною і питомою теплоємністю титан займає проміжне місце між двома основними конструкційними металами: алюмінієм і залізом. Модулі пружності титана мають невеликі значення, що є суттєвим недоліком, тому що в деяких випадках для одержання досить жорстких конструкцій доводиться застосовувати великі перегини виробів у порівнянні з тими, які вимагають умови міцності. В багатьох агресивних середовищах титан володіє винятково високим опором до корозії, в більшості випадків перевищує корозійну стійкість нержавіючих сталей.

Титан та його сполуки мають надзвичайно високу корозійну стійкість в океанській воді. Це пояснюється утворенням на поверхні титану щільної захисної плівки з TiO_2 . З цього випливає, що титан має високий опір до тих хімічно-активних середовищ, які не руйнують захисну окисну плівку на його поверхні, а, навпаки, сприяють її утворенню. Титан має хімічну стійкість в розведених сірчаній, оцтовій та молочній кислотах, сірководні, у вологій хлорній атмосфері, суміші концентрованих кислот, наприклад $HCl+HNO_3$, розведеної і концентрованої азотній кислотах тощо від нормальних до температур кипіння рідин [1, с.277; 2, с.8; 11, с.182].

Разом з тим, титан інтенсивно реагує при високих температурах з концентрованими соляною, сірчаною, плавиковою, ортофосфорною,

шавлевою, трихлороцтовою і трифтороцтовою кислотами та лугами, а також з галогенами, фтористими сполуками, сумішами фтористих і хлористих солей.

Корозійну стійкість титану в рідких агресивних середовищах можна значно збільшити легуванням: Mo, Zr, Ta, Nb, Re (в розчинах соляної, сірчаної і фосфорних кислотах). Введення в титанові стопи 0,2% Pd, 5% Ta або 30% Mo значно підвищує хімічний опір титанових поверхонь в соляній кислоті [1, с.277; 2, с.8; 11, с.182].

Титан при достатньо високих температурах активно взаємодіє з газами – O_2 , N_2 , H_2 , CO , CO_2 , H_2O , NH_3 тощо. Технічний титан інтенсивно взаємодіє з киснем при температурах вище 700°C. Як і більшість металів титан активно абсорбує водень (максимум абсорбції досягається при 700-900°C). Так при 600°C і тиску насиченої пари 0,1 МПа титан поглинає 32.000 $cm^3/100$ г H_2 , при цих же умовах залізо поглинає 1,3 $cm^3/100$ г, алюміній – 0,03 $cm^3/100$ г H_2 [11, с.182]. Основне джерело наводнення титану при взаємодії з газом середовищем є пари води за реакцією:



Воднева крихкість титану та його сполук полягає у різкому зниженні механічних властивостей при вмісті водню більше критичного (це оцінюють за результатами випробувань на питому ударну в'язкість і за питомою енергією руйнування при ударі). Зниження механічних властивостей титану обумовлено виділенням гідридів. Алюміній утруднює утворення гідридної фази: введення 5% Al в Ti зменшує водневу крихкість порівняно з чистим титаном у 3,5 рази. Критичні концентрації водню становлять у титані і його сполуках 0,008% (BT 1-00), 0,01% (BT 1-0 і OT 4), 0,005% (OT 4-1) та 0,015% решта сполук.

Сумісна дія температури (215-550°C), агресивного середовища (галогіди Na, K, Ag, Ca, Mg) і напруг на титанові поверхні приводить до солевої корозії. Незважаючи на корозійну стійкість рівних зразків з титану і його сполук в океанській воді під напругою, гострий надріз, який нанесений до експлуатації, або такий, що виникає при знакозмінній нарузі при експлуатації в океанській воді, викликає корозійний розвиток тріщин від втоми [11, с.182].

За класифікацією Глазунова і Колачева [11, с.182] розрізняють три групи легуючих першнів і домішок:

- 1) α – стабілізатори – C, N, O (первні включення) і Al, Ga (первні заміщення);

2) β – стабілізатори – V, Nb, Mo, Ta, W, Ru, Rh, Re, Os, Ir (первні включення) і Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Si, Cu, Ag, Au (первні заміщення);

3) нейтральні підсилювачі – Zr, Sn, Hf, Ge, Th (первні заміщення).

Значна кількість титанових сплавів містить Al, який у системі Ti – Al утворює два інтерметаліди Ti₃Al і TiAl.

Сьогодні відома досить велика кількість серійних титанових сплавів, які відрізняються за хімічним складом, механічними і технологічними властивостями. В табл. 1 наведена характеристика титанових сплавів. Найбільш поширеними легуючими компонентами в титанових сплавах є: алюміній, ванадій, молибден, марганець, хром, кремній, олово, цирконій та залізо [1, с.277; 2, с.263; 11, с.182].

Таблиця 1

Хімічний склад і механічні властивості титану та його сплавів при 20⁰С

Сплав	Вміст основних первнів, % (титан решта)	Механічні властивості у відпаленому стані (не менше)			
		σ_b , МПа	ϵ , %	A, МДж/м ²	$\sigma_{0,2}$, МПа
BT 1-00	–	300	25	1,2	160
BT 1-0	–	400	20	1,0	230
BT 5	5% Al	750	10	0,5	–
BT 5-1	5%Al+2,5%Sn	800	10	0,4	400
ПТ-7М	2%+2,5%Zr	480	20	–	–
OT 4-0	1%Al+1,0%Mn	500	20	0,7	300
OT 4-1	2%Al+1,5%Mn	600	15	0,45	360
OT 4	3%Al+1,5%Mn	700	11	0,4	420
BT 4	4%Al+1,5%Mn	850	10	0,35	400
OT 4-2	6%Al+1,5%Mn	900	8	0,3	400
AT 3	3%Al+1,5%Fe, Cr, Si	750	16	0,7	400
AT 4	4%Al+1,5%Fe, Cr, Si	850	10	–	500
ПТ 3В	4%Al+2%V	700	11	–	400
BT 18	7,5%Al+11%Zr+0,7%Mo+ +1%Nb+0,3%Si	950	10	0,16	400
BT 20	6%Al+2%Zr+1%Mo+1,5%V	950	8	0,45	420
TC 5	5%Al+2%V+2%Zr+3%Sn	950	8	–	–
AT 2	2%Zr+1%Mo	600	20	1,2	–

У таблицях і тексті показники властивостей мають такі позначення: σ_b – межа міцності при розриві; $\sigma_{0,2}$ – умовна межа текучості при розтягуванні при відносній деформації 0,2%; E – модуль пружності при розтягуванні; ϵ – відносне подовження при розриві; ψ – відносне звуження

при розриві; A – питома ударна в'язкість; σ_{-1} – межа витривалості при згині в симетричному циклі на базі 10⁷ циклів; C_p – ізобарна масова теплоємність; λ – коефіцієнт теплопровідності.

Із збільшенням вмісту домішок міцнісні властивості титану зростають, а пластичні зменшуються. Незважаючи на доволі високу температуру плавлення (1668±4⁰С), титан виявляє схильність до повзучості навіть при кімнатній температурі при напругах ~ 60% від границі текучості [11, с.182].

Технічно чистий титан з малим вмістом водню (менше, ніж 0,002%) зберігає високу пластичність при температурі рідкого гелію: $\sigma_b=1250$ МПа, $\epsilon=15-20\%$. При кімнатній температурі ці показники становлять: для технічного титану $\sigma_b=320-600$ МПа, $\epsilon=25-35\%$, A=1100-1300 кДж/м², $\sigma_{0,2}=170-240$ МПа (BT 1-00 і BT 1-0); для сплаву з 4%Al+2%V $\sigma_b=750-950$ МПа, $\epsilon=12-14\%$, $\sigma_{-1}=420-500$ МПа (ПТ-3В). Модуль пружності титанових сплавів становить E=100-150 ГПа при 293 К і зменшується до E=80-95 ГПа при 473-673 К. Незважаючи на те, що механічні властивості технічного титану і його сплавів мають достатньо високі показники при 20⁰С, підвищення температури призводить до різкого падіння міцнісних характеристик. Так для технічного титану ці показники дорівнюють: $\sigma_b=417$ МПа, $\sigma_{0,2}=294-412$ МПа, $\epsilon=30\%$, $\psi=60\%$, A=1200 кДж/м², $\sigma_{-1}=230$ МПа при 20⁰С та $\sigma_b=177-186$ МПа, $\sigma_{0,2}=167$ МПа, $\epsilon=15-23\%$, $\psi=73-99\%$, A=700 кДж/м², $\sigma_{-1}=160$ МПа [2, с.263; 13, с.25]. Серед титанових сплавів привертають увагу ті сплави, які містять Zr і Mo. Так сплав AT 2 із вмістом 2% Zr і 1% Mo має такі показники: $\sigma_b=740$ МПа, $\epsilon=18\%$, A=1800 кДж/м², при 20⁰С та $\sigma_b=1580$ МПа, $\epsilon=20\%$, A=700 кДж/м² при – 253⁰С [11, с.182].

Теплофізичні властивості титану і його сплавів є характерними для інших металів – теплотемність C_p і теплопровідність λ зростають із підвищенням температури: C_p=0,61-0,88 кДж/кг К при 600⁰С; $\lambda=7,1-20$ Вт/м К при 20⁰С та $\lambda=15,1-25$ Вт/м К при 600⁰С [13, с.176, 343].

Антифрикційні властивості титану та його сплавів

Особливістю титану та його сплавів є висока здатність до контактного схоплювання при терті, що робить небезпечним їх застосування у вузлах тертя механізмів і машин, так як може відбутися заклиннювання деталей вузла тертя [3, с.5; 4, с.5; 5, с.6]. Середнє значення статичного коефіцієнта сухого тертя для пари титан-титан дорівнює 0,61, а динамічного – 0,47-0,49 при швидкості ковзання 0,01 м/с [6, с.8]. Легування титану різними α і β стабілізаторами, термообробка $\alpha+\beta$ - і β -сплавів мало змінюють опір

схоплюванню в умовах тертя пари титан-титан [7, с.10; 8, с.15]. Поява початку схоплювання поверхонь, що контактують при терті, залежить від таких факторів, як питоме навантаження, швидкість ковзання, шершкість поверхні, природа навколишнього середовища, присутності мастила та ін. За рівних умов значення питомого навантаження схоплювання зворотно залежить від шляху тертя. Відомо, що процеси схоплювання металів при терті виникають у широкому діапазоні навантажень в основному при сухому терті, тоді як для титанових сплавів схоплювання спостерігається як при сухому терті, так і при змащенні поверхні [4, с.5; 9 с.3].

Титан надзвичайно чутливий до домішок – соті частки відсотка домішок підвищують міцнісні і понижують пластичні властивості [4, с.5; 10, с.54]. Постійні домішки титану, що впливають на антифрикційні властивості, поділяються на дві групи: первні, що утворюють з титаном тверді розчини включення (O, N, C, H, Fe, Mn, Cr, Cu, Si), і первні, що утворюють з ним тверді розчини заміщення (Zr, Sn, Al, Mo, W, Nb). Первні включення здійснюють значно більший вплив на механічні властивості титану, ніж первні заміщення. Тому слід відмітити легування як один із ефективних способів зміни властивостей поверхні титану. Стан поверхні титану визначає його експлуатаційні властивості: час припрацювання, зносостійкість, опір схоплюванню та абразивному подряпанню, стабільність розмірів. Застосуванням раціонального способу обробки деталей, зокрема чистової обробки тиском (обкатування і вібраційного обкатування), можна понизити зношування в середньому на 45-55%, коефіцієнт тертя на 10-15% і підвищити опір поверхонь титанових сплавів до схоплювання на 43%[3, с.5]

Ефективний вплив на коефіцієнт тертя, так як і на інші показники антифрикційних властивостей поверхонь, має хіміко-термічна обробка титанових сплавів [14, с.46; 9, с.3]. Якщо прийняти значення коефіцієнту тертя стопу ВТ1 без хіміко-термічної обробки за 100%, то значення коефіцієнту тертя буде відповідати 66,5% при оксидуванні зразків у повітряному середовищі, 45,4% при азотуванні зразків, 35,7% при насиченні поверхневого шару металу феромарганцем і 33,3% при вакуумному оксидуванні. Електролітичне сульфидування поверхні титанових стопів приводить до незначного збільшення опору поверхонь схоплюванню – на 10,3%, а коефіцієнт тертя знижується на 12% [14, с.46]. Значне підвищення опору титанових стопів схоплюванню (в 2,2 рази) забезпечує електролітичне сульфидування другого елемента пари тертя [3, с.5]. Найбільш ефективно впливає на коефіцієнт тертя титанових стопів комплексна обробка, наприклад, чистова обробка тиском з наступним

вакуумним оксидуванням. Дослідженнями [3, с.5; 14, с.46] встановлено, що при такій обробці можна понизити коефіцієнт тертя титанових стопів з 0,5 (при терті без змащування) до значень 0,05-0,09, а опір схоплюванню підвищити в 5,3 рази. Але такий ефект довгий час не зберігається.

Природа суміжної поверхні і її стан здійснює значний вплив на тертя титану. При терті титану по поверхнях однакової з ним твердості коефіцієнт тертя спочатку невисокий, а через деякий час збільшується до величини коефіцієнту, що дорівнює тертю пари титан-титан, що пояснюється налипанням титану на суміжну поверхню. При терті титану по поверхні відносно м'яких металів (мідь, спиж, мосяж, алюміній та його стопи) коефіцієнт тертя коливається від 0,4 до 0,6, але і в цьому випадку титан налипає на контртіло, викликаючи задирки у вигляді абразивних подряпинок. Виняток складають стоп срібла з 10% міді і бабіт, але останній кородує в океанській воді. Коефіцієнт тертя титану по спижу дорівнює 0,15-0,20 [3, с.5; 15, с.5], титану по мосяжу 0,11-0,18 [16, с.3], титану по сталі 2Х13 0,23 [17, с.5; 16, с.3], титану по вуглеграфітових матеріалах 0,05-0,52 [16, с.3]. Разом з тим при великих навантаженнях мосяж і спиж в парі з титаном виявляються непрацездатними. При терті титану по титану коефіцієнт тертя зменшується зі зменшенням питомого тиску [17, с.5]. Титан при терті легко приварюється (холодне схоплювання) і значні частки титану переносяться на суміжну поверхню металу [6, с.8]. Це явище пояснюють [15, с.5] малою товщиною оксидної плівки, що утворюється на титановій поверхні при взаємодії з киснем повітря. Таким чином, причиною поганих антифрикційних властивостей титану є схильність його поверхні до холодного зварювання і налипання при терті.

Методи підвищення антифрикційних властивостей пари титан-титан

Методи підвищення антифрикційних властивостей пари титан-титан можна поділити таким чином:

- а) поверхневі покриття і дифузійні плівки,
- б) застосування спеціальних видів мастил.

Поверхневі покриття і дифузійні плівки.

1. **Йодування** Титан дегазують у вакуумі при 1470 К, потім проводять охолодження підведенням парів I₂ при 10 мм рт. ст. При 293 К утворюється сполука



Після такої модифікації титану коефіцієнт тертя дорівнює 0,2, а плівка зберігає дієздатність до 670 К[18, с.5; 19, с.85].

2. **Оксидування.** Титан оксидують при 970-1070 К з утворенням двооксиду титану за реакцією



Таке покриття працездатне до 1070 К [21, с.10]. Недоліком такого методу є крихкість плівки TiO_2 і твердого розчину O_2 в α -Ti. Значна розчинність кисню в α -титані і відносно велика швидкість дифузії сприяє крихкості поверхневих шарів [20, с.12].

3. **Карбонізація.** Цей процес проводять як у твердій, так і в газовій фазі:

а) карбонізацію проводять вуглецем при 1223 К протягом 4 год. в атмосфері повітря. Зміцнення поверхні титану при такому методі досягається за рахунок кисню і вуглецю. Зовнішня частина зміцненого шару стає пористою, має підвищену крихкість і являє собою плівку окаліни TiO_2 з вкрапленнями TiC;

б) для запобігання дії кисню карбонізацію проводять у вакуумі. На поверхні утворюється карбід титану товщиною 0,01 мм;

в) карбонізацію проводять при 1223 К в присутності оксиду карбону (IV).

У даному випадку товщина плівки карбиду дещо більша і дорівнює 0,2- 0,6 мм.

4. **Гальванічні і фізико-хімічні покриття на поверхні титану** з метою запобігання зварюванню і задирам є недостатньо ефективними, так як ці покриття швидко зношуються, що виводить з ладу вузол тертя. Використовуючи різні мастила у вузлах тертя титану по титану [6, с.8] можна зменшити коефіцієнт тертя до величини 0,18. Досліджено антифрикційні властивості композиційного матеріалу на основі поліаміду П-610 «масляніту» по спижу, сталі і титану в океанській воді [19, с.85]. Встановлено, що коефіцієнт тертя зменшується в ряду: титан>сталь>спиж (у всіх випробуваннях зношування «масляніту» було менше, ніж металів). Нанесення на титан поліамідного покриття не дає ефекту, так як покриття швидко зношується

5. **Борування.** Борування проводять шляхом електролізу розплаву бури, на поверхні утворюється шар розчину включення O в α -Ti. При використанні ванни $2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{CaF}_2$ на поверхні титану утворюється шар $\text{TiC} + \text{TiB}_2$.

6. **Азотування.** [20, с.12]:

а) при азотуванні титану в аміаку утворюється плівка досить тверда TiN, але при цьому поглинання H_2 титаном є недоліком такого методу зміцнення поверхні;

б) при азотуванні титану в азоті при 1123 К на протязі 24 год. на поверхні утворюється плівка TiN товщиною 10 мкм, далі від поверхні розміщений твердий розчин N_2 в α -Ti.

7. **Покриття титану металами:** Ni, Cr, Co, Fe, Ag, Cu, Pb, Sn, Au, Cd [22, с.60;23, с.43].

8. **Покриття поверхні титану за допомогою полівінілхлориду, фенолополівілацетату, MoS_2** [24, с.43]. Останній разом зі смолою покращує застосування твердих мастил [25, с.61]. Для збільшення довговічності твердих мастил на титані необхідно закрити його адсорбційне поле проміжним шаром, який міцно схоплений з основним металом. Хімічне нікелювання або металізація титану молібденом дозволяє одержувати міцно схоплені плівки нікелю або молібдену. Очевидно [27, с.5], молібден і нікель, закриваючи адсорбційне поле титану, збільшують його адгезійну здатність.

Ефективних мастил для пари титан-титан і для всіх інших пар з титановою складовою на сьогодні не запропоновано

1) коефіцієнт тертя титану по титану при мащенні мінеральними оливами дорівнює 0,49;

2) при використанні октадецилового спирту, олеїнової кислоти, октадецилхлориду, бутілстеарату, *n*-гексадециламіну, пальмітинової кислоти в цетані коефіцієнт тертя коливається в межах 0,4-0,48; при використанні пластичних вуглеводневих мастил коефіцієнт тертя становить 0,49;

3) інколи використовують такі мастила: розчини NaOH у воді, I_2 в спирті, розчини гіпосульфиту у воді, KNO_2 у воді, а також поліетиленгліколь (з в'язкістю 1000 сСт), поліпропіленгліколь (1020 сСт), силіконові рідини (200-1000 сСт) і навіть концентровані розчини цукру, патоки, меду [5, с.6; 26, с.18]; коефіцієнт тертя при такому змащуванні коливається в межах 0,26-0,43;

4) при використанні галогенованих вуглеводнів ефект досягається тоді, коли всі атоми карбону в ланцюзі галогеновані [5, с.6; 26, с.18], при цьому коефіцієнт тертя складає для: CH_2I_2 – 0,18; галоїдвуглецевого мастила – 0,21; 1,2,3-трибромпропану – 0,27; CCl_4 – 0,34; 1,2,4-трихлорбензолу – 0,48; бромпропану – 0,55; тетраброметану – 0,27;

5) в таких рідких мастилах як [6, с.8] цетан, LB 285, DOW 200 коефіцієнт тертя залишається значним: цетан – 0,46; рідина LB 285 – 0,46; (DOW) 200 – 0,46;

б) в густих мастилах при декількох циклах переробки коефіцієнт тертя дещо менший: в метиламіні – 0,38; пальмітиновій кислоті – 0,18; пальмітаті міді – 0,14; графіті – 0,15; MoS_2 0,14; поліетиленліколі – 0,26;

7) використання йоду як компоненту мастила [5, с.6] знижує коефіцієнт тертя майже у 2 рази (сполука I_2 з *n*-бутилбензолом); вже при навантаженні 0,4 МПа і швидкості ковзання $1,16 \cdot 10^{-4}$ м/с непрацездатні як мастила стають мінеральні оливи і синтетичні рідини, а фторвуглецеві рідини працюють настійко; при використанні комплексної сполуки I_2 з *n*-бутилбензолом коефіцієнт тертя зменшується в 2,5 рази в порівнянні з мінеральною оливою SAE-10, що пояснюється утворенням TiI_2 , який має лускову структуру і є твердим мастилом, аналогічним графіту [25, с.19];

8) фталоціанін та фталоціанін міді як тверді мастила утворюють з титаном при 588-1088 К сіль фталоціаніну, в цьому випадку коефіцієнт тертя дорівнює 0,1; в якості мастила можливе також використання суміші рицинової оливи, і порошоків бентоніту і політетрафторетилену;

9) при машині трансформаторною оливою, метилхлорфенілсилоксаном ХС-2-1, фторхлорфенілсилоксаном ФХС-2 при швидкості ковзання $6 \cdot 10^{-4}$ м/с коефіцієнт тертя дорівнює 0,4-0,43 [22, с.60].

Неефективність більшості мастил для титану можна пояснити слабкістю силового поля поверхні титану і низькою адсорбційною здатністю. Внаслідок цього, навіть для мастил з активними групами, не утворюється міцний граничний шар, внаслідок чого мастило при навантаженні і терті видаляється з поверхні. Тільки застосування йодованих мастил дещо знижує коефіцієнт тертя, оскільки між йодом і поверхнею титану відбувається хімічна реакція [24, с.61], внаслідок якої на поверхні утворюються ефективні проміжні шари. Можливість перебігу такої реакції підтверджується позитивним значенням електрохімічного потенціалу для цього процесу. Ефективність йодованих мастил у зниженні коефіцієнта тертя титанових пар підтверджується в роботах [23, с.43; 24, с.61; 25, с.19; 26, с.18; 27, с.494; 28, с.34].

Таким чином, на сьогодні немає достатньо ефективних методів надання поверхні титану зносостійкості і низького коефіцієнта тертя при терті по титану і інших металах. Крім того більшість твердих, пластичних і рідких мастил виявилися неефективними (деякий ефект одержують хлорфторвуглеводи і хлоровані вуглеводні, найбільший ефект одержаний при використанні в якості рідких мастил I_2 і його сполук), і тому питання про підвищення зносостійкості поверхні титану і створення пар тертя з титановою складовою є доволі проблематичним.

Експериментальна частина

Антифрикційні властивості поверхні титанових стопів та інших матеріалів контроль вивчали при терті по них без мащення композиту графелон-20 (на основі ароматичного поліаміду фенілон С-2+20% вуглецевого волокна). Суміжні поверхні контроль діаметром $60 \pm 0,15$ мм і висотою $10 \pm 0,15$ мм були виготовлені з (рис.1-3): алюмінієвого стопу D-1 (технічний алюміній) (НВ 230 МПа) (1); цинку електролітичного (НВ 233 МПа) (2); пластика графелон-20 (3); міді електролітичної (НВ 658 МПа) (4); спижів – кремністо-манганового Бр КМц 3-1 (НВ 730 МПа) (5); цинково-фосфористого Бр ОФ 6,5-0,15 (НВ 863 МПа) (6); оливного мосяжу ЛС 59-1 (59% Cu + 1% Pb, решта Zn) (НВ 991 МПа) (7); цинково-олив'янистого спижу Бр ОС 12-2 (НВ 1100 МПа) (8); сталі 10Х18Н10Т (НВ 1250 МПа) (9); сталі 10Х18Н9Т (НВ 1370 МПа) (10), сталі 10Х17Н13М3Т (НВ 1450 МПа) (11); титанового стопу ВТ 1-00 (технічно чистий титан, Ti – 99,99%) (НВ 1720 МПа) (12), сталі 30Х13 (НВ 1750 МПа) (13); сталі У8 (НВ 1795 МПа) (14); сталі 45 (НВ 1868 МПа) (15); сталі 38ХМЮА (НВ 1885 МПа) (16); титанового стопу ІТ 3В [Ti + (3,5-5,0)% Al + (1,5-2,5)% V] (НВ 2300 МПа) (17); нікелевого покриття на сталі 45 (термообробленої) (НВ 3990 МПа) (18); сталі 30Х13 (термообробленої) (НВ 4200 МПа) (19); сталі 45 (термообробленої) (НВ 4450 МПа) (20); сталі У8 (термообробленої) (НВ 5450 МПа) (21), хромового покриття на сталі 45 (термообробленої) (НВ 6200 МПа) (22); стопу групи вольфраму ВК 11 (НВ 8200 МПа) (23); стопу групи вольфраму ВК 6 (НВ 8400 МПа) (24). Випробування проводили за двома схемами контактування:

1.Схема {А} – "сфера-площина"; режим змінних питомих навантажень при постійному нормальному навантаженні. Зразки висотою 15 ± 1 мм і діаметром $60 \pm 0,1$ мм з кінцевою сферою радіусом 6,35 мм ковзали по площині металічного контртіла, яка була оброблена до початкового середнього арифметичного відхилення профілю поверхні $Ra_0 = 0,2 \pm 0,03$ мкм.

Умови випробувань: нормальне навантаження на один зразок $N_f = 100$ Н, швидкість ковзання $v = 0,3$ м/с, температура, що визначена на відстані 0,5-1 мм від поверхні контртіла, дорівнювала $T = (32,3 \pm 2)$ К, шлях тертя $S_1 = 0 \dots 2$ км, $S_2 = 2 \dots 22$ км, коефіцієнти взаємного перекриття $K_{\text{вз}}$ в кінці S_1 і S_2 були рівні відповідно 0,05-0,1 і 0,7-0,15.

В цій схемі випробувань можна виділити дві характерні області:

а) область нелінійної залежності питомої інтенсивності зношування від шляху тертя, коли питоме навантаження змінюється від навантаження,

близького до твердості НВ матеріалу, до навантаження, що відповідає граничній навантажувальній здатності, позначення: шлях тертя S_1 , інтенсивність зношування I_1 , коефіцієнт тертя на початку $\mu_{1п}$ і в кінці $\mu_{1к}$ ковзання, питоме навантаження в кінці тертя P_1 ;

б) область лінійної залежності інтенсивності зношування від швидкості тертя, коли граничне питоме навантаження значно менше змінюється, ніж в першій області; позначення: шлях тертя S_2 , інтенсивність зношування I_2 , коефіцієнт тертя на початку $\mu_{2п}$ і в кінці $\mu_{2к}$ ковзання, питоме навантаження в кінці тертя P_2 .

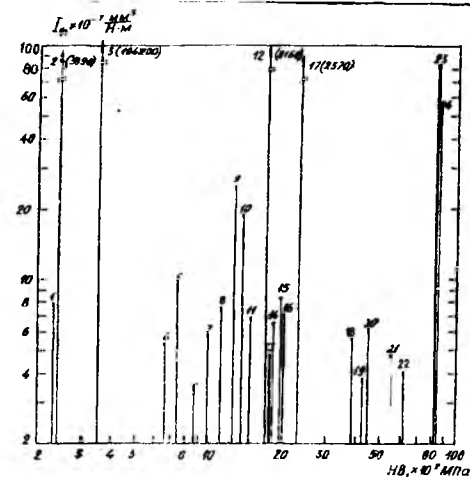
2. Схема {Б} - "палець-площина": режим постійного діючого і нормального навантаження. Три зразка у вигляді циліндра діаметром $10 \pm 0,05$ мм і висотою $15 \pm 0,1$ мм, оброблені до $Ra_0 = 0,3 \dots 0,4$ мкм, ковзали торцями по поверхні металічного контртіла, обробленої до початкової шорсткості $Ra_0 = 0,2 \pm 0,03$ мкм.

Умови випробувань: нормальне навантаження на один зразок $N_1 = 235,5$ Н, швидкість ковзання $v = 0,5$ м/с, температура, що визначена на відстані $0,5$ Імм від поверхні контртіла, дорівнювала $T = (37,3 \pm 2)$ К, шлях тертя $S = 40 \dots 200$ км, питоме навантаження $P = 3$ МПа.

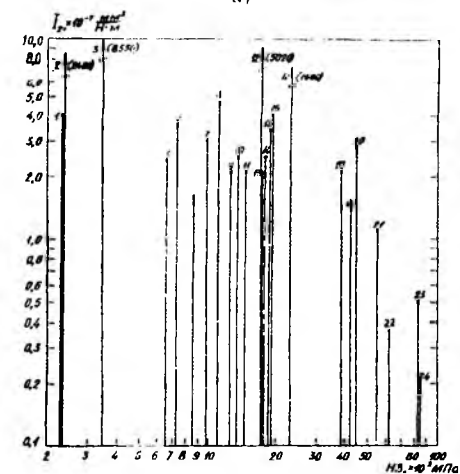
Результати та обговорення

Результати випробувань показали, що інтенсивність лінійного зношування композиту і коефіцієнт тертя не залежать від твердості поверхні металічного контртіла, проте існують певні залежності цих же характеристик від природи суміжної поверхні, яка забезпечує утворення проміжних плівок. Для достатньо твердих поверхонь спостерігається така закономірність: для однієї групи матеріалів з підвищенням НВ інтенсивність зношування зменшується.

Карбопластик графелон-20 в режимі граничних питомих навантажень сильно зношується по цинку ($I = 3890 \cdot 10^{-7}$ мм³/Нм) і титанових стопах ($I = 8160 \cdot 10^{-7}$ мм³/Нм (для ВТ 1-00) і $2370 \cdot 10^{-7}$ мм³/Нм (для ПТ 3В), мінімальна інтенсивність зношування спостерігається для міді, спижів, оливного мосяжу ($I = (3-7) \cdot 10^{-7}$ мм³/Нм). Для хромового покриття і хромистих сталей зношування мале і зменшується зі збільшенням кількості хрому, а також із введенням в хромисті сталі молібдену. Термообробка вуглецевих сталей і сталі 30Х13 призводить до зменшення інтенсивності зношування (рис.1а, 1б). За схемою {А} інтенсивність зношування і коефіцієнт тертя мають більші значення в першій області випробувань в порівнянні з другою.

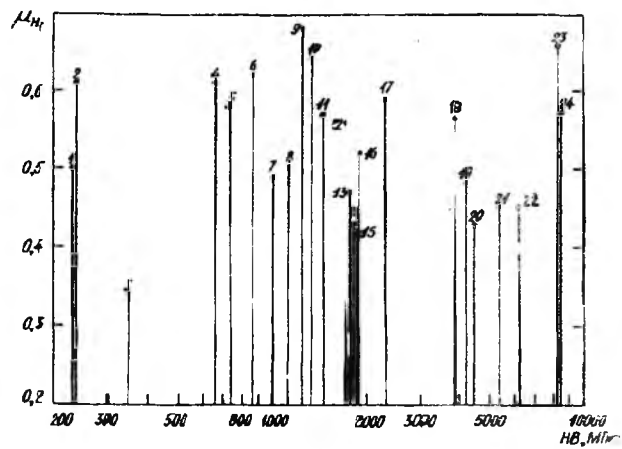


а)

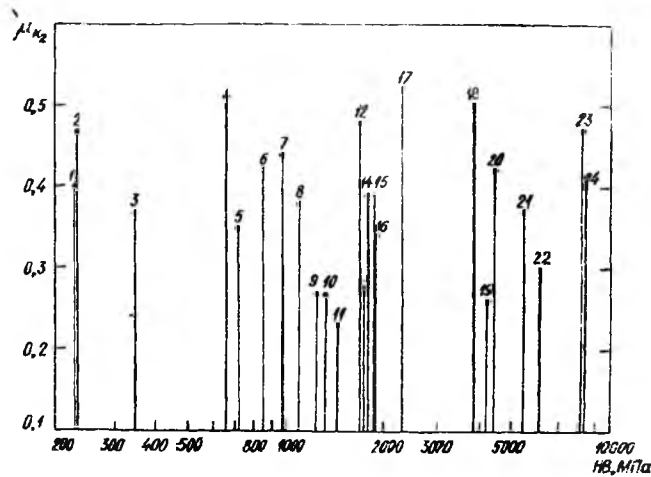


б)

Рис.1. Залежність питомої інтенсивності зношування композиту на основі ароматичного поліаміду фенілон С-2+20% графітованого волокна ТГН-2М ($T_k = 2400^\circ\text{C}$) від твердості суміжної поверхні (див. текст) за схемою {А}: (а) - для першої області випробувань; (б) - для другої області випробувань.

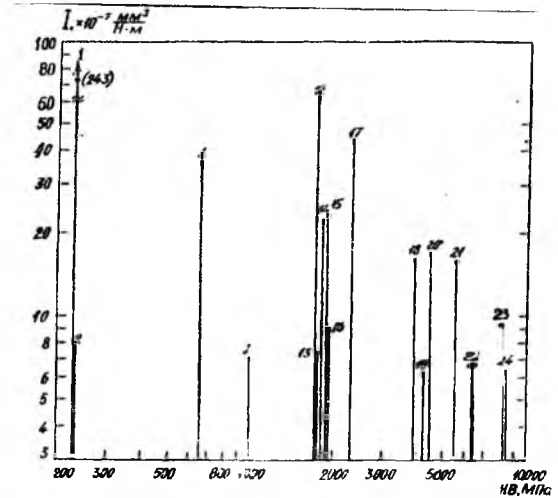


а)

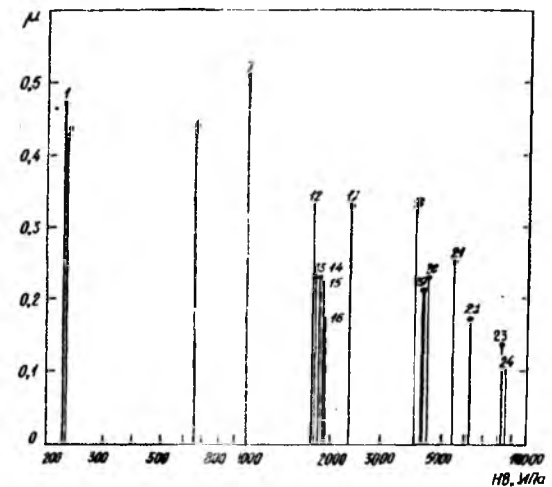


б)

Рис.2. Залежність коефіцієнта тертя композиту на основі ароматичного поліаміду фенілон С-2+20% графітованого волокна ТГН-2М ($T_k=2400^{\circ}\text{C}$) від твердості суміжної поверхні (див. текст) за схемою {А}; (а) – для першої області випробувань, (б) – для другої області випробувань



а)



б)

Рис.3. Залежність питомої інтенсивності зношування (а) і коефіцієнта тертя (б) композиту на основі ароматичного поліаміду фенілон С-2+20% графітованого волокна ТГН-2М ($T_k=2400^{\circ}\text{C}$) від твердості суміжної поверхні (див. текст) за схемою {Б}

Для графелона-20 при терті по міді, спижам, алюмінію і цинку характерні значення коефіцієнта тертя 0,4-0,6, а при терті по сталевих стопах – 0,2-0,3 (рис. 2а, 2б), при терті по титанових стопах коефіцієнт тертя становить ~ 0,6.

При переході до другої схеми випробувань {Б} і вичомого навантаження 3 МПа максимальне зношування графелону-20 спостерігається для алюмінієвого і титанових стопів ($I \sim (45-80) 10^{-7} \text{ мм}^3/\text{Дм}$), а мінімальне – для цинку, хромового покриття і хромистих сталей. Коефіцієнт тертя для алюмінію, цинку, міді, спижів, і нікелевого покриття має значення 0,3-0,5, для титанових стопів – 0,35; а для решти матеріалів – 0,1-0,25 (рис. 3а, 3б).

В режимі граничних питомих навантажень для титанових стопів спостерігаються вищі значення питомої інтенсивності зношування і коефіцієнта тертя, ніж для режиму нормальних навантажень. Максимальна інтенсивність зношування та високі значення коефіцієнта тертя графелона-20 при сухому терті спостерігаються для алюмінієвого і титанових стопів, що робить неможливим його застосування в даних умовах як полімерної складової пари тертя для цих металічних контртіл.

Висновки

1. Титан має значні переваги перед іншими конструкційними матеріалами: поєднання легкості, міцності і корозійної стійкості. Титан має високий опір до тих хімічно-активних середовищ, які не руйнують захисну окисну плівку на його поверхні, а, навпаки, сприяють її утворенню.
2. Причиною поганих антифрикційних властивостей титану є схильність його поверхні до холодного зварювання і налипання при терті. Титан при терті легко приварюється (холодне схоплювання) і значні частки титану переносяться на суміжну поверхню металу. Це явище пояснюють малою товщиною оксидної плівки, що утворюється на титановій поверхні при взаємодії з киснем повітря.
3. Серед методів підвищення антифрикційних властивостей пари титан-титан можна виділити поверхневі покриття і дифузійні плівки та застосування спеціальних видів мастил. Один із ефективних способів зміни властивостей поверхні титану є його легування.
4. Підбір полімерної складової пари тертя для титанових стопів вимагає створення антифрикційних композиційних полімерних матеріалів для ущільнювальних елементів, які спроможні працювати по титанам та їх

стопам в умовах високих або граничних навантаж при повному або обмеженому мащенні хімічно-активними середовищами.

5. Антифрикційні властивості композиту при терті по різних суміжних поверхнях не залежать від твердості поверхні металічного контртіла, проте існує залежність цих же характеристик від природи суміжної поверхні.

1. Конструкционные материалы теплотехники и методы контроля// Теплоэнергетика и теплотехника: общие вопросы: Справочник.- Кн. 1/ Г. Г. Бартолей, В. Л. Благондежин, Д. Б. Вольфберг и др.; под ред. В. А. Григорьева, В. М. Зорина - М.: Энергоатомиздат. 1987.-С.277.
2. Композиционные материалы: Справочник/ под ред. Д. М. Карпиноса - К.: Наукова думка, 1985 - С. 8, 263
3. Горохов В.А. Чистовая обработка титановых сплавов.- М.: Машиностроение, 1975.- С.5.
4. Попилов Л. Я. Новые материалы в судостроении - М., 1966 -С. 5.
5. Пульцин Н. М. Титановые сплавы и их применение в промышленности.- М-Л.: Машгиз. 1962.- С.6.
6. Кантюк И. С., Сыщиков В. И. Влияние легирования на фрикционные свойства титана// МЯТОМ.- 1959.- N 4.-С. 8.
7. Миллер П. Д., Холидей И. В. Трение и износ титана// Машиностроение за рубежом: Сб. пер. и обзоров иностр. лит.- М.: Машиностроение, 1959 - N 6 - С. 10.
8. Титановые сплавы в машиностроении/ Б. Б. Чечулин, С. С. Ушаков, И. Н. Разуваева, В. Н. Гольдфайн.- Л.: Машиностроение, 1977 - С.15.
9. Новые материалы в технике/ Под ред. Е.Б. Тростянской, Б.А. Калачева, С.Н. Сильвестровича - М.: Химия, 1964 - С.3.
10. Бармашенко А. И., Славинская Л. В., Кастецкий Б. И. Металлофизика АН УССР.- К.; Наукова думка.- Вып. 45, 1973.- С. 54.
11. Колачев Б. А., Ливанов В. А., Елагин В. И. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов.- М.: Металлургия, 1981.- С.182.
12. Титан и его сплавы в химическом машиностроении/ Б.А. Галицкий, М.М.Абелев, Л.П.Колосова и др.- М.: Машиностроение, 1968.-С.25.
13. Лариков Л.Н., Юрченко Ю.Ф. Структура и свойства металлов и сплавов. Тепловые свойства металлов и сплавов: Справочник. - К.:Наукова думка, 1985.- С.176, 343.
14. Кантюк И. С., Сыщиков В. И. -М.: Судостроение, 1958.- N 8.- С. 46.

15. Экспресс информация " Детали машин" N 43 - реф. 356.-С.5.
16. Горохов В. А. Влияние технологической обработки на схватывание пар трения.- Барнаул: АЦНТИ, 1972. - N 219-72.- С.3.
17. Абкович С., Бурие Дж., Хилл Р. Титан в промышленности/ Пер. Алексеева А. С.- М.: Оборонгиз, 1957.-С.5.
18. Наушников А. Д. Азотирование титана и его сплавов при повышенном давлении: Автореферат канд. дисс.-Л., 1961.-С.5.
19. Исследование износостойкости металлополимерных пар, работающих в морской воде/ А. А. Кузьков, С. М. Курейко, Е. А. Федорчук, А. А. Болкунов// Вопросы теории трения, износа и смазки.- Новочеркск: РИО НИИ, 1969.- т. 215.- С. 85.
20. Клабуков А. Г. О влиянии газовых и жидких сред на трение и износ титановых сплавов: Дисс. канд. наук - Курган, 1974.-С. 12.
21. Дубинкин В. П. Исследование возможности повышения антифрикционных свойств пары титан-титан путем применения смазочных материалов: Дисс. канд. наук - Орехово-Зуево, 1967.-С.10
22. Baldwin D. I., Rove A. W. Lubrication of high temperatures with vo deposited Surfll coatings. // Traus ASME, 1961.- Д 83. - N 2-P.60.
23. Breakshrongh in lubrication "Mass Product".- 1966 - n 7. - P. 43.
24. Millar R. D., Jesserys R. A., Prey H. L.// Metal progress. - 1956 - 69, N 5. - P. 43, 61.
25. Rabinowitz E. // Met. Progress - 1954. - 65, N 2. - P. 19, 61.
26. Rabinowitz E., Kanhsbern E.// Metal progress. - 1955.- Vol. 67, N 8.-P. 18.
27. Пластические смазки и твердые смазочные покрытия/ Е. М. Никоноров, К. И. Климов, Е. М. Опарина, Л. Б. Проскуракова.- М.: Химия, 1969.-С. 5, 494.
28. Whill E. L., Millar R. D. //Lubrication Engineering.- 1958.- Vol.14, N 11 - P.34.

Midak L. Antifriction properties of titanium and its alloys This article is devoted to titanium and its alloys, which are light, firm, corrosion persistent and especially high chemical stable in aggressive media. At the same time titanium and its alloys have bad antifriction properties due to disposition of surface to cold catch and sticking under friction. Different ways to increase antifriction properties of titanium and its alloys has been describe namely surface covering and diffusion films as well as different lubricants. Tabl.1, Fig. 3, Litr.28.

Методи вимірювання і випробувань

Геннадій Сіренко, Ігор Мандзюк, Тарас Шрам

РОЗРОБКА МЕТОДУ ДОСЛІДЖЕННЯ ДЕФОРМАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТВЕРДЮЧИХ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ І КОМПАУНДІВ НА ЇХ ОСНОВІ

Вступ

Компаунди на основі епоксидних смол широко застосовуються у різних галузях, наприклад, у техніці радіоелектронній промисловості для заливки і герметизації мікроелементів радіотехнічних схем електронних приладів, магнітом'яких матеріалів типу пермалоя і феррита, чутливих до механічних навантажень, тощо. Герметизація є ефективним засобом захисту від вологи, хімічно агресивних середовищ. Герметизація покращує електроізоляційні, механічні характеристики, підвищує надійність апаратури.

Все ж таки, в зв'язку із зростаючими потребами до надійності роботи приладів в широкому інтервалі температур від -70 до $+70^{\circ}\text{C}$ і навіть від -170 до $+200^{\circ}\text{C}$, відомі складні компаундів не можуть у достатній мірі задовольняти потрібні вимоги.

Твердіння епоксидних смол і компаундів на їх основі і наступна термоциклічна дія викликають залишкове напруження, яке сприяє або безпосередньо веде до розладу елементів мікромодулів, розтріскування компаунда і втрати ним герметизуючої або несучої здатності. У зв'язку з цим необхідно вивчення факторів, які визначають процес розладу елементів мікромодулів.

Величини залишкових напруг у значній мірі визначаються термічною усадкою зв'язуючого із зміною в широких межах його в'язкопружних властивостей. Розрізняють два типи залишкових напруг: мікроскопічні структурні, масштаб зміни яких визначається розміром частинок наповнювача, і макроскопічні, величина яких визначається розмірами конструкцій. Роль мікроскопічних напруг ще до кінця невивчена. Так внутрішні напруги, які визначені деформацією об'єму зв'язуючого, зв'язаного із зміною конфігурації макромолекул, на

властивості полімерних виробів впливають незначно. Крім того, мікроскопічні тріщини, що утворені за рахунок мікроскопічних напружень, зменшують опір композиції зсуву.

Внутрішні напруги можуть бути обумовлені як хімічною, так і термічною усадками. Залишкові напруги, що викликані хімічною усадкою, зв'язують з процесом утворення зшитої структури композиту, який супроводжується виникненням нових хімічних зв'язків і утворенням полімерних молекул, взаємне розміщення в яких відрізняється від розміщення молекул мономеру. При цьому відбувається зміна міжмолекулярної відстані в зв'язках, з чим змінюється об'єм композиції. Структурні напруження від термічної усадки визначаються в основному відмінністю об'ємних коефіцієнтів теплового розширення наповнювача і зв'язуючого. Сюди ж, слід віднести і внутрішні напруження, які виникають у процесі переходу композиції з високоеластичного в стан скла, коли різко знижується швидкість релаксаційних процесів. При цьому в полімері виникає так звані "заморожені" напруження. Це особливо характерно для композитів, які експлуатуються при циклічних змінах температури.

Характерним являється те, що дослідники, які займаються питаннями визначення внутрішніх напруг, у більшості випадках ігнорують величинами залишкових напружень обумовлених хімічною усадкою. Очевидно, це не зовсім правильно, оскільки ці напруження будуть сумуватися (в залежності від методів випробувань) з механічними або термічними напруженнями. Величина залишкових напружень, викликаних хімічною усадкою, як буде показано надалі в роботі, для деяких композицій складала порядку 50% від нормальної величини термічних напружень.

Допускається, що руйнування елементів мікромодулів під дією напружень при твердінні і термоударах відбувається внаслідок послаблення поверхні елемента в результаті термомеханічної усадки в умовах достатньо великих термoeфектів твердіння, а також хімічною дією компонентів компаунда. Враховуючи, що епоксидні смоли, пластифікатори і затверджувачі за своєю природою є поверхнево-активними речовинами, їх дія на поверхню елементів призводить до пониження поверхневої міцності (ефект Ребіндера). Температури, які розвиваються в епоксидних композиціях, внаслідок високої екзотермічності процесу твердіння, в умовах ускладненого тепловідводу досягають величини 100 °C і вище.

Високі температури впливають на послаблення мікроелементів внаслідок підвищення густини дислокацій, дефектів структури, їх

розмноження від поверхні до об'єму при наступних термоударах.

Розробка надійного і точного методу оцінки деформаційних властивостей епоксидних компаундів є важливим науковим завданням.

До найбільш загальноприйнятих методів визначення внутрішніх напружень полімерів слід віднести поляризаційно-оптичний, консольний, метод магнітопружних давачів, метод дротяної тензометрії.

Поляризаційно-оптичний метод

Суть методу полягає в тому, що полімер як ізотропний матеріал у напруженому стані набуває оптичних властивостей кристалічних речовин. При цьому спостерігається ефект подвійного заломлення променів, обумовлений оптичною анізотропією, яка виникає внаслідок орієнтації й деформації ланцюгових макромолекул під дією механічних сил [1,с.5]. Дослідження внутрішніх напруг здійснюють на шліфах, вирізаних із готового виробу чи моделі.

Подвійне заломлення променів визначають або шляхом вимірювання показників заломлення за потрібними напрямками й обчислюють різницю цих показників, або безпосереднім вимірюванням різниці показників.

Метод придатний для вимірювання внутрішніх напруг лише прозорих і оптично активних полімерів.

Консольний метод

На поверхню консольно закріпленої пластинки наноситься тонкий шар досліджуваної композиції. При твердінні відбувається усадка композиту, що призводить до спільної деформації консольної пластини й покриття. Виникаючи в покривному полімерному шарі композиту дотичні напруги розраховуються за величиною відхилення вільного кінця пластини. Метод призначений для вимірювання внутрішніх напруг у полімерному шарі товщиною 0,07-0,1мм і не придатний для вимірювання внутрішніх напруг у великих об'ємах полімерних композицій.

Метод магнітопружних давачів

В основу методу покладений ефект магнітопружності феромагнітних матеріалів, що проявляється у зміні магнітних властивостей під дією механічних навантажень [2,с.10]. В якості давача використовують магнітопружний давач дросельного типу, який включає феритове осердя тороїдальної форми діаметром 8 мм. Зовнішня дія передається через мембрану із секторними опорами на магнітопровід. Вихідним параметром давача є зміни повного електричного опору котушки дроселя.

Метод дротяної тензометрії

Відомо декілька способів вимірювання внутрішніх напруг за допомогою тензодавачів опору. В одних випадках виготовляють спеціальні

малобазні тензодавачі, поміщаючи їх у спеціальні литі форми, які заливають терморективною смолою [3]. Таким чином отримують рідку об'ємну основу давача, що характеризується в'язкопружними властивостями затвердлої смоли. Застосування таких об'ємних давачів більш ніж сумнівне, оскільки необхідно знати залежність зміни в'язкопружних властивостей терморективної смоли від температури, величини зовнішнього навантаження й часу.

Отримав розповсюдження метод визначення контактного тиску [4, с. 3]. Модуль для вимірювання являє собою металічний циліндр діаметром $32,6 \pm 0,02$ мм, товщиною стінки $0,4 \pm 0,01$ мм і висотою $10 \pm 0,02$ мм, виготовленого з алюмінієвого сплаву Д16, чи довжиною 70 мм і товщиною стінок 0,7 мм із нержавіючої сталі. Модуль оточений ззовні шаром досліджуваної полімерної композиції заданої товщини, на внутрішню поверхню якого наклеєні дротяні давачі опору для вимірювання осьових і поверхневих деформацій. Тензодавачі наклеювали всією поверхнею на металевий циліндр за допомогою терморективного клею двохшаровим покриттям товщиною 0,02-0,08 мм. Для випробування підготовлюються два модулі з наклеєними тензодавачами - робочий й компенсаційний. Робочий модуль встановлюють у роз'ємну литтєву форму, яка виготовляється з металу чи скла, і заливають досліджуваною композицією. Активний тензодавач, наклеєний на робочий циліндр, і компенсаційний тензодавач, наклеєний на компенсаційний циліндр, збираються в напівміст. У вимірювальну схему входить також підсилювач (другий напівміст) і реєструючий прилад.

Литтєву форму з робочим і компенсаційним модулями поміщають у термостат чи криостат і фіксують деформацію робочого циліндру за зміною опору активного тензодавача. Температура компаунда визначають за допомогою термометра. Перед дослідом модуль тарують.

Як показали наші дослідження, величини фіксованих за цим методом деформацій у більшій мірі визначаються матеріалом, із якого виготовляються циліндри (табл. 1), точністю геометричного виготовлення циліндру, шорсткістю і дефектністю поверхні. Процес наклеєння тензодавачів дуже трудомісткий і складний. Тому досягти ідентичності між різними циліндрами складно. У зв'язку з цим відхилення розбіжності у фіксованих деформаціях між двома парами циліндрів досягає великої величини, як при твердінні і наступній термічній усадці (табл. 1), так і при термоударах (табл. 2), що не дає можливості прослідкувати за кінетикою деформацій, а дає можливість лише фіксувати кінцеві результати. Разом з тим, модуль який містить робочий і компенсаційний

кільця, містить більш високі величини деформацій, ніж окремі кільця (табл. 2).

Таблиця 1

Вплив матеріалу кільця на величину деформацій (контактного тиску), що фіксується при твердінні компаунда ЕЗК-25 (давач ПКБ 10-100)

Вид матеріалу кільця	Кільце	Величина деформації (відн.од.) при температурі	
		+70 ⁰ С(твердіння)	+25 ⁰ С(термічна усадка)
Скло	1	+8	-0,5
	2	+12	+2
Картон	1	+11	+16
	2	+9	+18
Алюмінієвий сплав Д-16	1	+4	+12
	2	+7	+15

Таблиця 2

Величина уявної деформації отверджененого компаунду, яка фіксується кільцями з алюмінієвого сплаву Д-16 з наклеєними тензодавачами ПКБ 10-100, при зміні температурного режиму при термоударах (за нульову прийнята лінія залишкової деформації при 25⁰С)

Об'єкт	Величина деформації (відн. од.) при зміні температури	
	від +25 до +70 ⁰ С	від +70 до +25 ⁰ С
1 кільце	+6,5	+1
2 кільце	-2,5	+1
модуль з робочим і компенсаційним кільцями	+17	+7

Таким чином, відомі методи визначення внутрішніх напруг мають обмежене (поляризаційно-оптичний і консольний методи) або специфічне (магнітопружних давачів) застосування. Існуючі методи тензометричних вимірювань не дають можливості оцінити величину внутрішніх напруг в об'ємі полімерного компаунду і їх кінетику при твердінні і термоударах.

Контактні тиски являються результатом взаємного впливу твердіючого полімерного композиту і стороннього тіла (давача), яке вводиться до нього. Величина контактного тиску, яка визначається, залежить від геометричних розмірів і фізико-механічних констант давача чи модульного елемента [5, с. 612]. При цьому характер напруженого стану самого композиту при твердінні і термоударах залишається не в'ясненим.

У зв'язку з тим, що в останні роки створено значну кількість нових епоксидних компаундів [6, с. 153; 7, с. 199; 8, с. 992; 9, с. 5; 10, с. 5; 11, с. 3; 12, с. 209; 13, с. 12], у конструкторів виникли труднощі з вибором певного складу компаунда для тої чи іншої конструкції апаратури. Не завжди вибір компаунда лише за його електроізоляційними й фізико-механічними властивостями, наведеними в довідковій літературі, є вдалий. Тому виникла необхідність розробки єдиної уніфікованої методики оцінки внутрішніх напруг у епоксидних компаундах. Це дало б можливість визначати деформаційні властивості епоксидних компаундів за однією методикою, які є одні з основних показників працездатності компаунду при необхідних умовах експлуатації. Знаючи величину внутрішніх напруг у компаунді у визначеній ділянці температур, можна аналітично здійснити розрахунок величин контактних тисків для конструкції, виготовленої з будь-якого матеріалу та довільної геометричної форми.

Експериментальна частина

Розроблена установка і методика визначення деформаційних властивостей епоксидних компаундів, яка дозволила прослідкувати весь процес виникнення кінцевих напруг на протязі стадії твердіння і наступної циклічної зміни температури (термоударах).

Для розрахунку кінцевих напруг і оцінки ефективності демпфуючих властивостей покриттів і заливних компаундів недостатньо знати лише кінцеві значення деформації, а необхідно також прослідкувати за кінетикою деформації на протязі усього процесу твердіння компаунда і наступними термоциклічними змінами.

Здійснити подібну оцінку демпфуючих властивостей компаундів відомими методами [14, с. 68; 15, с. 68] малоймовірно, так як унаслідок високої екзотермічності процесу твердіння епоксидного компаунду і його порівняно низького коефіцієнта теплопровідності, в масі компаунда температура неперервно змінюється за величиною і досягає значень порядку 120-200 °С при температурах твердіння 60-120 °С [8, с. 992].

З метою дослідження складнапруженого стану епоксидних компаундів і отримання порівняльних характеристик різних демпфуючих покриттів, в [16, с. 42] запропонована установка і розроблена методика, які дозволяють прослідкувати за кінетикою деформацій полімеру на протязі процесу твердіння і наступної циклічної зміни температури з використанням тензометричного методу.

У даній роботі приведений удосконалений метод [16, с. 42]

визначення деформацій в епоксидних компаундах.

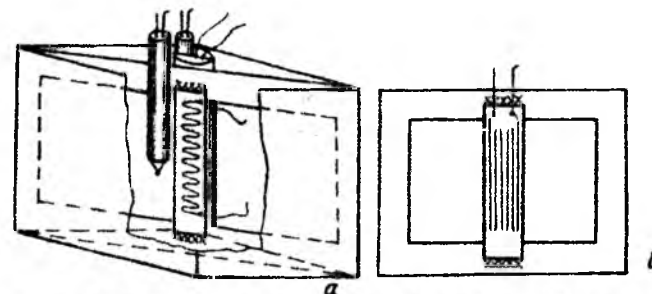


Рис. 1. Зовнішній вигляд зібраної комірки (а) і рамочки з "плаваючим" тензодавачем (б)

Основною активною частиною установки являється модуль у вигляді комірки (рис. 1), яка представляє собою паперовий стаканчик розмірами 35×25×25мм, по діагоналі якого встановлюється картонна рамочка товщиною 0,5 мм і шириною бокових смуг 5 мм. На бокові смуги рамочки наклеювалися за допомогою клею БФ-2 вузька кромка підкладки активного тензодавача так, що його робоча частина була "плаваючою". Компенсаційний тензодавач, що був поміщений в середину тонкостінної скляної ампули (у вигляді циліндрика діаметром 10 мм), був незакріплений або наклеєний на картонну смужку за допомогою клею БФ-2 (термообробку клею здійснювали 48 год. при +70 °С) і засипаний прокаленим при 900-1000 °С кварцовим піском КП-3, який не виявляє екзо- і ендоефектів у діапазоні дослідних температур від -200 до +250 °С. Ампула із компенсаційним тензодавачем була поміщена в кут стаканчика на відстані 5 мм від рамочки. Тим самим із підвищенням температури автоматично була компенсована зміна опору активного тензодавача. Це дозволяло правильно проводити оцінку швидкості наростання деформацій у момент екзотермічного розігріву компаунда, що твердіє. Для виготовлення модулю використовували тензодавачі з базою 5-20 мм і електричним опором 50-200 Ом. Тарування тензодавачів здійснювали за допомогою балки рівного механічного опору, що була виготовлена з дослідного матеріалу.

Таке взаємне розміщення циліндрика й рамочки створювало декомпенсацію маси компаунда по обидві сторони активного давача, що відповідало реальному тілу - мікромодулю.

Для термостатування теплового поля застосовували термостат і

кріостат. Комірку під'єднували до 8-канального підсилювача ЗАПЧ-7М. Запис величин деформацій здійснювали на стрічку самопишучих потенціометрів КСП-4 і КСП-2-005.

На відстані 3 мм від обидвох давачів у центральній площині комірки і ампули закріплювалися термопари ХК (діаметр дроту 0,1мм) у чохлах з кераміки Al_2O_3 . Прямий і диференціальний запис величин температури здійснювали за допомогою самопишучих потенціометрів КСП-4 та КСП-2-005.

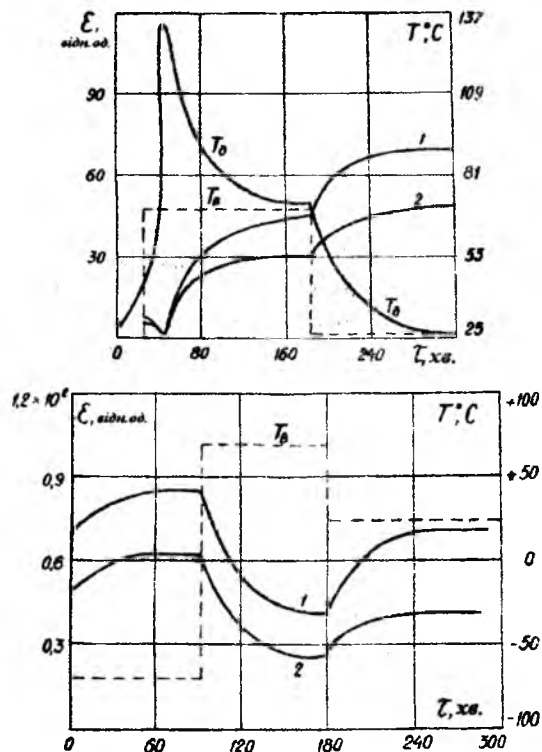


Рис. 2. Розвиток деформації в часі для епоксидного компаунда і демпфуючого покриття при твердінні компаунда і при термоударах:

1 – епоксидний компаунд ЕЗК-25; 2 – демпфуючий шар КЛТ-30 (для епоксидного компаунда ЕЗК-25); T_d – температура активного тензодавача; T_b – температура ванни (компенсаційного тензодавача)

Внутрішня поверхня паперового стаканчика, зовнішня поверхня скляної ампули, термопари і чохла та поверхня картонної рамочки були покриті демпфуючим підшаром КЛТ-30 на основі низькомолекулярного гідроксиддиметилсилоксанового каучуку. Установка дозволяла отримувати надійні, добре відтворюванні результати з високою точністю порядку $0,5 \cdot 10^{-3}$ відн. од. деформації.

Таблиця 3

Склад досліджених компаундів

Компоненти	Склад компаунда, мас. ч.		
	ЕЗК-25	ЕБС-5	ЕБС-5М
Епоксидна смола ЕД-20	100	100	100
Пластифікатори:			
трикрезилфосфат	20	-	-
моногліцидиловий ефір оксидіарилметану	-	6,4	9,3
Наповнювачі:			
кварцовий пісок	40	-	-
слюда помелена	20	10,1	3,9
бентоніт	-	46,3	51,5
молібденіт високої чистоти МВЧ-1	-	1,0	1,0
Затверджувач:			
поліетиленполіамін	14,0	14,0	14,0

Для дослідження деформацій використали компаунд старого покоління ЕЗК-25 та компаунди нового покоління ЕБС-5 і ЕБС-5М (табл. 3). Для дослідження демпфуючих властивостей проміжного шару між елементом мікросхеми і епоксидним компаундом, що усаджуються при твердінні та термоударах, прийняли модель, у якій активний тензодавач виконує роль елемента мікросхеми, на який було нанесено покриття КЛТ-30 такого складу: 100 мас. ч. низькомолекулярного гідроксиддиметилсилоксанового каучуку + 1,7 мас. ч. TiO_2 (наповнювач) + 2,8 мас. ч. метилацетоксилан (каталізатор твердіння).

Результати та обговорення

Матеріал несучого елемента (рамочки), на який наклеєний тензодавач, вибраний на основі визначення деформацій епоксидних

компаундів ЕЗК-25 та ЕБС-5М при твердінні (табл. 4) і термоударах (табл. 5). Як видно з табл. 4 і 5, тензодавач на несучому елементі з картону фіксує більші величини деформацій і більш чутливий до типу компаундів.

Дані табл. 6 і 7 показують на величини уявної деформації (без дії компаунда при усадці), обумовленої температурними змінами опору тензодавача. Попередньо тензосхема була збалансована зовнішнім опором при 25°C (давач 2ФКПД 5-100 ГВ). Ці дані показують на автоматичну компенсацію другим тензодавачем зміни опору від температурного приросту активного давача.

Характерні криві розвитку деформацій епоксидного компаунда ЕЗК-25 і деформацій демфуючого покриття КЛТ-30 від хімічної і термічної усадки епоксидного компаунда ЕК3-25 та температури екзофектів показані на рис. 2.

Таблиця 4

Вплив матеріалу несучого елемента (рамочки) розробленого модуля на визначення величини деформацій (відн. од.) епоксидних компаундів ЕЗК-25 та ЕБС-5М при твердіння (тензодавач ПКБ 10-100)

Несучий елемент	Компаунд	Деформації (відн. од.) при температурі		Різниця між абсолютними величинами деформацій (відн. од.) двох компаундів	
		+70°C	+25°C	+70°C	+25°C
Рамочка з картону (товщина 0,5 мм)	ЕЗК-25	+27	+52	9	20
	ЕБС-5М	+18	+32		
Рамочка склотекстолітова (товщина 0,8 мм)	ЕЗК-25	+3	+25	4	11
	ЕБС-5М	-7	+14		
Рамочка металева (сталь Ст. 3) товщиною 0,5мм	ЕЗК-25	-6	+13	2	1
	ЕБС-5М	-4	+12		

Різні схеми наклейки давача (рис. 3) і розміщення рамочки в комірці відносно вертикальної осі симетрії дозволяли моделювати процес деформації елементів мікромодулів (реальне тіло), а зі складного напруженого стану всього епоксидного компаунда виділити лише ті види деформацій, які обумовлені силами, що виявляють при даному розміщенню давача основну дію. Надалі приведені результати для схеми III.

Таблиця 5

Вплив матеріалу несучого елемента (рамочки) розробленого модуля на визначення величини деформацій (відн. од.) епоксидних компаундів ЕЗК-25 та ЕБС-5М при термоударах (тензодавач ПКБ 10-100)

Несучий елемент	Компаунд	Деформації (відн. од.) при зміні температури				Різниця між абсолютними величинами деформацій двох компаундів програма			
		+25°C → -70°C	-70°C → +70°C	+70°C → -70°C	-70°C → +25°C	I	II	III	IV
		I	II	III	IV				
Рамочка з картону (товщина 0,5 мм)	ЕЗК-25	+29	-26	+27	+1	22	18	16	1
	ЕБС-5М	+7	-8	+11	0				
Рамочка склотекстолітова (товщина 0,8 мм)	ЕЗК-25	+14	-9	+23	+19	1	4	5	6
	ЕБС-5М	+13	+13	+18	+13				

Залежність фіксованих величин деформації від різних схем наклейок давача і різного положення рамочки в литтєвій формі (рис. 3) наведена в табл. 8.

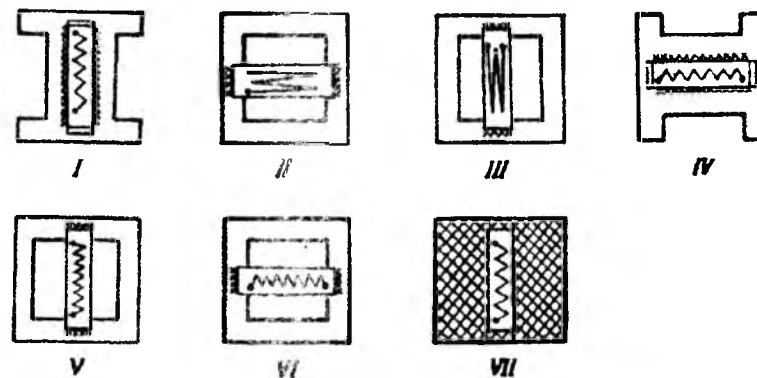


Рис. 3. Схема наклейки й розміщення давачів при визначенні складного напруженого стану епоксидного компаунда ЕЗК-25

Таблиця 6

Величини уявної деформації, обумовленої температурними змінами опору тензодавача (без компаунда) при попередньому балансу тензосхеми зовнішнім опором при 25°C

Варіант	Температура випробувань	
	+70°C	+25°C
Активний тензодавач (без компенсаційного тензодавача)	-8	0
Компенсаційний тензодавач (без активного тензодавача) в ампулі, що заповнена алюмінієвою пудрою	+9	0
Теж саме з кварцовим піском	+11	0
Активний+компенсаційний тензодавачі (ампули заповнені алюмінієвою пудрою)	+0,5	0,5

Таблиця 7

Величини розбалансу між активним і компенсаційним тензодавачами при різних способах фіксації компенсаційного тензодавача в розробленому модулі (без заливки епоксидним компаундом)

Спосіб кріплення компенсаційного тензодавача	Величини розбалансу при температурі	
	+70°C	+25°C
Скляна ампула, що заповнена повітрям; фіксація тензодавача верхньою крайкою у пробці	-4	0
Скляна ампула, що заповнена кварцовим піском; фіксація тензодавача – теж саме	+1 +0,5	0 +0,5
Скляна ампула заповнена алюмінієвою пудрою	+0,5	+0,5
Скляна ампула, що заповнена кварцовим піском; наклейка тензодавача на стрічку з картону		

Таблиця 8

Вплив просторового розміщення давачів (рис. 3) на величину деформацій епоксидного компаунда ЕЗК-25

Номер позиції на рис. 3	Величина деформації (відн. од.) при температурах	
	+70°C	+25°C
I	26	63
II	10	50
III	29	46
IV	4	18
V	9	23
VI	2	11
VII	0	18

Табл. 8 дає наочне уявлення про вплив схеми наклепки давачів і про їх просторове розміщення на зафіксовану величину деформації епоксидного компаунда при твердінні.

Диференціальний запис температури при твердінні компаунда ЕЗК-25 і наступного термоудару при зміні теплового режиму від +70°C до +25°C показана на рис. 4. Як видно з рис. 4, найбільший температурний розбаланс між компенсаційним і активним тензодавачами спостерігається на протязі 5-10хв. і складає 8-12°C при твердінні епоксидного компаунду, що відповідає моменту екзоэффекта твердіння, і на протязі 6-7 хв. і складає 3°C при наступному зміні режиму від +70 до +25°C (термоусадка).

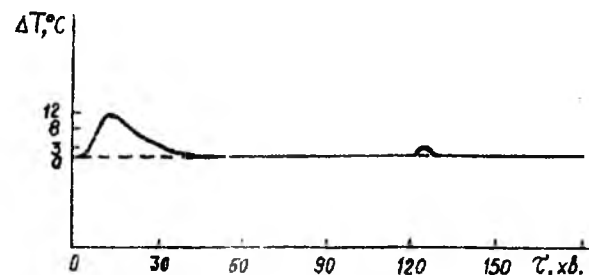


Рис. 4. Диференціальний запис температури в зоні датчиків при твердінні компаунду і наступної термоусадки

Матеріал несучого елемента (картон) вибраний на основі експериментальних даних (табл. 1 та 2). Дані табл. 4, 5 вказують на

переваги виготовлення рамочки активного елемента моделі з карбону в порівнянні зі склотекстолітовими і металічними.

Дані табл. 6, 7 вказують на автоматичну компенсацію другим давачом зміни опору від температурного нарощування активного давача.

Контрольні випробування

З метою перевірки точності і надійності результатів що отримано за розробленим методом визначення деформацій, провели набір статистичних даних для компаундів ЕЗК-25, ЕБС-5 та ЕБС-5М.

Число повторних дослідів 9, тензодавач ПКБ 10-100 (база 10мм, електричний опір 100 Ом).

Запис нульової точки A_1 (рис. 5) до заливки компаунда в модуль здійснювали при $+25^{\circ}\text{C}$ з наступним термостатуванням 30 хв. Точка A_2 (рис. 5) відповідає введенню затверджувача в компаунд. Точка A_3 (рис. 5) відповідає заливці компаунда в модуль. Точка A_4 (рис. 5) відповідає постановки модуля в термостат з температурою $+70^{\circ}\text{C}$. Час від моменту введення затверджувача до постановки модуля в термостат з температурою $+70^{\circ}\text{C}$ складав 30-35 хв. З моменту заливки компаунда в модуль до постановки останнього в термостат з $+70^{\circ}\text{C}$ модуль з компаундом знаходився в термостаті при температурі $+25^{\circ}\text{C}$.

Режим твердіння компаунда був такий (рис. 5):

$+70^{\circ}\text{C}$	2 год.
$+25^{\circ}\text{C}$	1,5 год.

Таблиця 9

Статистичний набір експериментальних даних (N=9) величин деформацій тензодавача ПКБ 10-100 при твердінні і термоударах епоксидних компаундів за розробленою та відомою [4, с.5] методиками

Деформація	Епоксидний компаунд					
	ЕЗК-25		ЕБС-5		ЕБС-5М	
	Методика		Методика		Методика	
	відома	розроблена	відома	розроблена	відома	розроблена
1	2	3	4	5	6	7
Твердіння ($+70^{\circ}\text{C}$):						
ε , відн.од.	10,25	27,0	3,6	11,56	8,7	16,89
S^2 , відн.од. ²	96,74	17,0	161,4	5,02	8,67	26,61

Продовження таблиці 9

1	2	3	4	5	6	7
ε , відн.од.						
S^2 , відн.од. ²	9,84	4,12	12,71	2,24	2,95	5,16
S, відн.од.	96,0	15,23	353,1	19,38	33,9	30,55
γ , %	15,60	3,17	20,2	1,72	5,1	3,97
$\pm\Delta\varepsilon$, відн.од.	-	16,2	-	7,5	-	12,3
p, МПа						
Залишкова ($+25^{\circ}\text{C}$):						
ε , відн.од.	11,6	52,22	7,5	25,22	12,0	34,22
S^2 , відн.од. ²	44,69	9,70	181,0	7,45	50,0	14,70
S, відн.од.	6,68	3,11	13,45	2,73	7,07	3,83
γ , %	57,5	5,96	179,3	10,82	58,9	11,19
$\pm\Delta\varepsilon$, відн.од.	10,62	2,39	21,4	2,10	12,2	2,95
p, МПа	-	32,0	-	17,4	-	25,0
Термоударів						
1) $+25^{\circ}\rightarrow 70^{\circ}\text{C}$:						
ε , відн.од.	-	78,89	-	34,11	-	43,0
S^2 , відн.од. ²	-	12,36	-	13,61	-	13,25
S, відн.од.	-	3,51	-	3,69	-	3,64
γ , %	-	4,45	-	10,82	-	8,47
$\pm\Delta\varepsilon$, відн.од.	-	2,7	-	2,84	-	2,80
p, МПа	-	48,1	-	23,7	-	31,4
2) $-70^{\circ}\rightarrow +70^{\circ}\text{C}$:						
ε , відн.од.	-	25,44	-	14,78	-	22,44
S^2 , відн.од. ²	-	15,02	-	4,70	-	14,52
S, відн.од.	-	3,88	-	2,16	-	3,81
γ , %	-	15,25	-	14,61	-	16,98
$\pm\Delta\varepsilon$, відн.од.	-	2,99	-	1,66	-	2,93
p, МПа	-	15,3	-	9,8	-	16,4
3) $+70^{\circ}\rightarrow -70^{\circ}\text{C}$:						
ε , відн.од.	-	80,78	-	35,78	-	45,78
S^2 , відн.од. ²	-	19,20	-	16,45	-	26,20
S, відн.од.	-	4,38	-	4,06	-	5,12
γ , %	-	5,42	-	11,35	-	11,18
$\pm\Delta\varepsilon$, відн.од.	-	3,37	-	3,12	-	3,94
p, МПа	-	49,3	-	24,9	-	34,6
4) $-70^{\circ}\rightarrow +25^{\circ}\text{C}$:						
ε , відн.од.	-	55,11	-	25,33	-	35,56
S^2 , відн.од. ²	-	17,86	-	14,62	-	19,77
S, відн.од.	-	4,23	-	3,82	-	4,44
γ , %	-	7,66	-	15,08	-	12,49
$\pm\Delta\varepsilon$, відн.од.	-	3,26	-	2,94	-	3,42
p, МПа	-	33,6	-	17,4	-	26,0

Програма термоударів була така:

-70°C	1 год.
+70°C	1 год.
-70°C	1 год.
+25°C	1 год.

Температуру -70°C підтримували в кріостаті за допомогою сухого льоду (CO₂).

На рис. 5 позначені деформації відносно ліній O₁ (запис до заливки модуля), O₂ (після заливки і термостатування при +25°C), O₃ (відповідає залишковим деформаціям після твердіння компаунда – хімічної і термічної усадок). Розраховували такі вибіркові статистики [9, с. 232]

- середні арифметичні $\bar{\varepsilon}$;
- дисперсії S^2 ;
- середні квадратичні відхилення S ;
- коефіцієнти варіації γ ;
- довірчі інтервали $\pm \Delta \varepsilon$ (за допомогою критерію Стьюдента при рівні значущості $\alpha=0,05$ і ймовірності $p=1-\alpha=0,95$).

Метод дозволив розрахувати і величини внутрішніх напруг (p).

Перевірка результатів окремих спостережень за критерієм ω^2 показала, що їх розсіяння підпорядковано нормальному закону розподілу з ймовірністю 0,95. Для вибраних компаундів також проведені статистичні оцінки для відомого методу визначення деформацій [4, с.3].

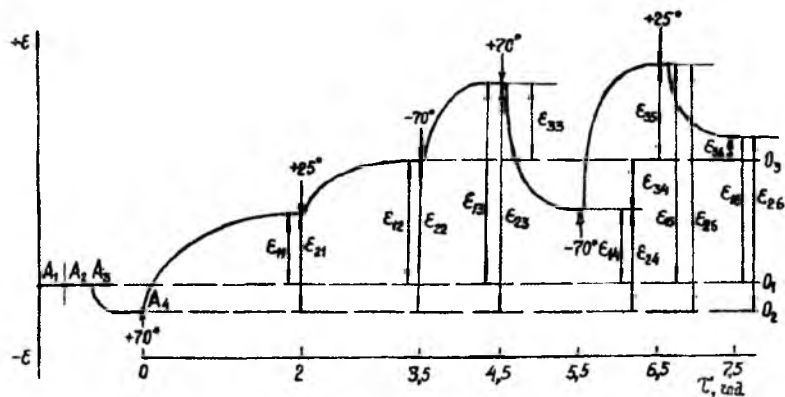


Рис. 5. Схема режимів твердіння та програма термоударів і розшифровка позначення деформацій епоксидних компаундів

Результати статичного набору експериментальних даних величин деформацій епоксидних компаундів ЕЗК-25, ЕБС-5 і ЕБС-5М при твердінні і термоударах приведені в табл. 9.

Як видно з табл. 9, розробленим методом фіксуються більші величини деформацій компаундів як при хімічній, так і при термічній усадці, ніж відомим методом. Коефіцієнти варіацій деформацій склали: від 33,9 до 353,1% для відомого і від 15,23 до 30,55% для розробленого методу при хімічній усадці та від 57,5 до 179,3% для відомого і від 5,96 до 11,19% для розробленого методу при термічній усадці від +70°C до +25°C після твердіння. Для розробленого методу коефіцієнти деформацій затвердженого компаунду при термоударах становили при переході:

від +25°C до -70°C	4,45-10,82%;
від -70°C до +70°C	14,61-16,98%;
від +70°C до -70°C	5,42-11,35%;
від -70°C до +25°C	7,68-15,08%.

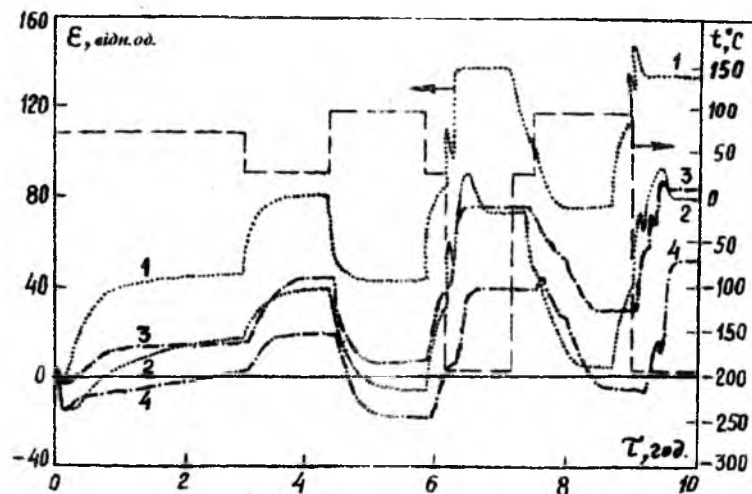


Рис. 6. Кінетика деформацій епоксидного компаунду ЕЗК-25 (1,3) та ЕБС-5 (2,4) при твердінні і в жорсткому режимі термоударів при використанні тензодавачів 2ФКПА 10-100 ГВ (1,2) ФКПД 5-200 ГВ (3,4). Крижована лінія – програма температур

Досліджували кінетику деформацій епоксидних компаундів ЕЗК-25, ЕБС-5 при твердінні при 70°C (хімічну і залишкову термічну при 25°C

деформації) та жорстких термоударів від $+25^{\circ}\text{C}$ до $+95^{\circ}\text{C}$ (I), від $+95^{\circ}\text{C}$ до -196°C (II), від -196°C до $+95^{\circ}\text{C}$ (III), від $+95^{\circ}\text{C}$ до -196°C (IV) (рис. 6). Перед термоударами компаунди витримували 48 год. при 25°C після твердіння. При зміні режиму від $+95^{\circ}\text{C}$ до -196°C модуль з компаундом витримували 15 хв. при температурі 25°C . Використовували 2 типа датчиків: 1) з базою 5мм і електричним опором 200 Ом (2ФКПД 5-200ГВ); 2) з базою 10мм і електричним опором 100 Ом (2ФКПА 10-100ГВ).

Тепловий режим $+70^{\circ}\text{C}$, $+25^{\circ}\text{C}$ і $+95^{\circ}\text{C}$ підтримували у водяному термостаті, занурюючи модуль разом зі склянкою у воду (фактично модуль знаходився в атмосфері). Після прогріву при $+95^{\circ}\text{C}$ модуль занурювали у рідкий азот (-196°C). Контакт модуля з рідким азотом був безпосередній, рівень азоту був на 30-40 мм вищий верхньої крайки модулю.

Результати дослідження показані на рис. 6. Як видно з рис. 6, тензодавач з більшою базою і меншим електричним опором фіксує більш високі рівні деформацій і, особливо, більші амплітуди коливань деформацій при термоударах епоксидних компаундів. Наявно виявлена різниця між епоксидними компаундами ЕЗК-25 та ЕБС-5.

Висновки

1. Відомі методи визначення внутрішніх напруг епоксидних компаундів мають обмежене (поляризаційно-оптичний і консольний) або специфічне (магнітопружних давачів) застосування, а відомі методи тензометричних вимірювань не дають можливості оцінювати величини внутрішніх напруг в об'ємі компаунда і їх кінетику при твердінні і термоударах.
2. Розроблений метод фіксує більші величини деформацій епоксидних компаундів і результати випробувань за цим методом більш точні і надійні, ніж за відомим методом [4, с.232].
3. Розроблений метод дозволяє досліджувати кінетику деформацій епоксидних компаундів при твердінні і в жорстких режимах термоударів від -70°C до 70°C та -196°C до $+95^{\circ}\text{C}$.

1. Трелоар Л. Физика упругости каучука. – М.: Иностран. л-ра, 1953. – С. 5.
2. Бахтин Б. И. Прибор для исследования напряжений в полимерных материалах // Вопросы радиотехники. – Сер. Технологія производства и оборудования. – 1972. – Вып. 1. – С. 10.
3. А. С. СССР №270316. МКП 601, 1/22.

4. Галушко А. И. Внутренние напряжения в герметизирующих компаундах РЭА. – М.: Сов. радио, 1974. – С. 3.
5. Тростянская Е. Б., Пойманов А. М., Носов Е. Ф. Исследование процессов, сопровождающих отверждение диглицидиловых эфиров в присутствии порошкообразных наполнителей и их влияние на физико-механические свойства отвержденных связующих // Высокомолекулярные соединения. – 1973. - №3. – С. 612.
6. Справочник по пластическим массам. В 2-х т./Под ред. М. И. Гарбара, В. М. Катаева, М. С. Акутина. – Т.2. – М.: Химия, 1969. – С. 153.
7. Справочник по пластическим массам. В 2-х т./Под ред. В. М. Катаева, В. А. Попова, Б. Н. Сажина. – Т. 2. – М.: Химия, 1975. – С. 199.
8. Энциклопедия полимеров в 3-х т. / Под ред. В. А. Кабанова, М. С. Акутина, Н. Ф. Бакеева и др. – М.: Сов. энциклопедия, 1977. - С. 992.
9. Ли Г., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам / Пер. с англ. – М.: Химия, 1973. – С. 5.
10. Пакен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы / Пер. с нем. – Л.: Химия, 1962. – С. 5.
11. Червяк К. И. Эпоксидные компаунды и их применение. – Л.: Химия, 1967. – С. 10.
12. Encyclopedia of polymer science and technology.-Vol.6. – N.Y. – [a.o.], 1967. – P. 209.
13. Epoxy resins. Chemistry and technology, ed. C. A. May, Y.Tanaka. – N.Y., 1973. – P. 12.
14. Ольховик О. Е. Изучение усадки эпоксидных смол с помощью проволочных тензодатчиков // Пластические массы. – 1969. - №9. - С. 68.
15. Зотов Л. И., Седов Л. Н. Метод изучения кинетики линейной и трехмерной полимеризации // Пластические массы. – 1968. - №8. – С. 68.
16. Мандзюк И. А., Нестер В.Б., Кравченко В. П. Новая методика тензометрического измерения деформаций эпоксидных компаундов // Применение синтетических материалов. – Кишинев: Картя Молдовеняскэ, 1975. – С. 42.
17. Жажигаев Л. С., Кишьян А. А., Романиков Ю. Н. Методы планирования и обработки результатов физического эксперимента. – М.: Атомиздат, 1978. – 232с.

Sirenko H., Mandzук I., Shram T. Elaboration method of investigation deformation epoxy resins and sealing compounds become hard. The method of deformation epoxy resins and epoxy compounds for polymerization and thermostrokes is describing. Fig.6, Tabl.9, Litr.17.

Борис Таланкін, Оксана Сав'як

МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ ХІМІЧНОГО ОПОРУ АНТИФРИКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПОЛІТЕТРАФТОРЕТИЛЕНУ

Вступ

В умовах експлуатації хімічних апаратів і реакторів ущільнювальні кільця піддаються дії хімічно-активних середовищ виробництв хімічних волокон, які приводять до зміни властивостей матеріалу кільця [1, с.5]. У залежності від природи середовища ця взаємодія може приводити до руйнації хімічних зв'язків і зміни структури матеріалу кільця [2, с.3.]. Тому, при контакті матеріалу з рідким середовищем можливі наступні фізичні і хімічні процеси:

- 1) дифузія кінетично-активних частинок до поверхні зразка;
- 2) адсорбція компонентів середовища на поверхні;
- 3) дифузія активних частинок по макродефектам і субмікроканілярам до міжфазної межі розділу компонентів матеріалу;
- 4) хімічні реакції активного середовища з наповнювачами і полімерною матрицею;
- 5) дифузія продуктів деструкції з матеріалу до поверхні зразка;
- 6) десорбція продуктів деструкції в рідке середовище.

Експериментальна частина

Для проведення досліджень хімічного опору дією активних рідин використовують різну апаратуру і хімічний посуд. Це можуть бути скляні і металічні стакани, колби, герметичні екзикатори і т.і., які комплектуються зворотніми холодниками.

Прилад для визначення хімічного опору зразків (рис. 1), що знаходяться в ненапруженому стані, уявляє собою круглий скляний термостат (1), наповнений дистильованою водою (2), що нагрівається двома плоскими нагрівачами-тенами (3) потужністю 400 Вт кожний. Температура регулюється за допомогою контактної термометра (4) і реле (5), яке дозволяє автоматично підтримувати температуру з точністю $\pm 1^\circ\text{C}$. Температура в стакани контролюється термометром (6). Для вирівнювання температурного поля по всьому об'єму термостата встановлена мішалка (7), яка приводиться в рух електродвигуном типу РД-0,9. Всі ці прилади і

стакани (8), в які поміщаються зразки у формі втулок і дисків, кріпляться на кришці (9) термостату. Скляні стакани оснащені кришками і зворотніми холодниками (10). Лінійні розміри зразків визначали мікрометром з точністю до 0,01 мм. Масу зразків визначали на аналітичних терезах ВЛК-200р з точністю до 0,0001 г. Механічні характеристики знімали на установках і приладах у відповідності з ГОСТ на механічні випробування.

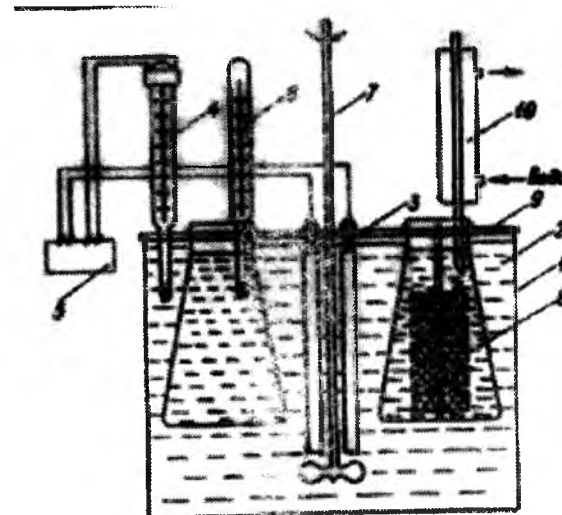


Рис. 1. Прилад для визначення хімічного опору зразків полімерних матеріалів у формі втулок і дисків в ненапруженому стані:

1– термостат; 2- рідке середовище; 3- нагрівачі (тени); 4- контактний термометр; 5- контактне реле; 6- контрольний термометр; 7 – мішалка; 8 – стакани зі зразками і досліджуваним рідким середовищем; 9- кришка, 10- зворотний холодник

На рис. 2 зображений прилад для вивчення хімічного опору полімерних матеріалів: зразки у вигляді дисків діаметром $d=50 \pm 0,5$ мм і товщиною $h=3 \pm 0,2$ мм. В одну колбу поміщали три зразки, підв'язували їх на нитці з ПТФЕ, або брали зразки у вигляді пальчиків і поміщали на дно колби.

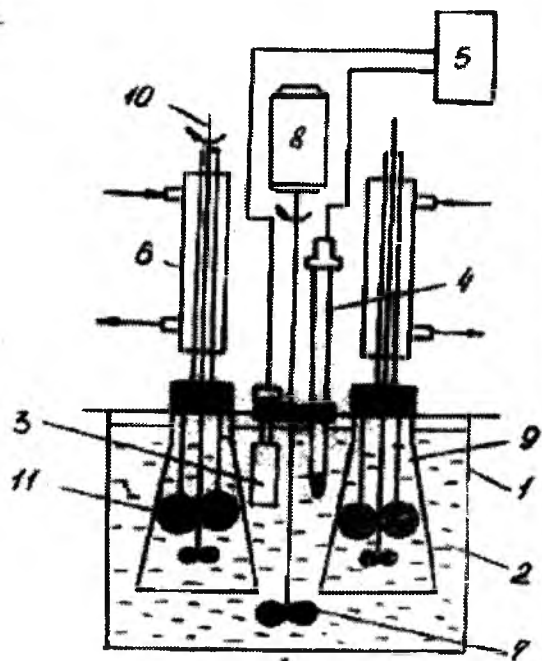


Рис. 2. Схема установки для вивчення хімічного опору полімерних матеріалів у формі плоских платівок і циліндричних стержнів:

1 – термостат; 2 – рідке середовище; 3 – нагрівачі (тени); 4 – контактний термометр; 5 – контактне реле; 6 – зворотній холодильник; 7 – мішалка для термостатуючої рідини; 8 – електродвигун мішалки; 9 – колби з робочою рідиною; 10 – мішалка для робочої рідини; 11 – дослідні зразки

Результати досліджень та обговорення

Хімічний опір зразків композиційного матеріалу на основі ПТФЕ, що знаходяться в ненапруженому стані, визначали за зміною маси та механічних властивостей.

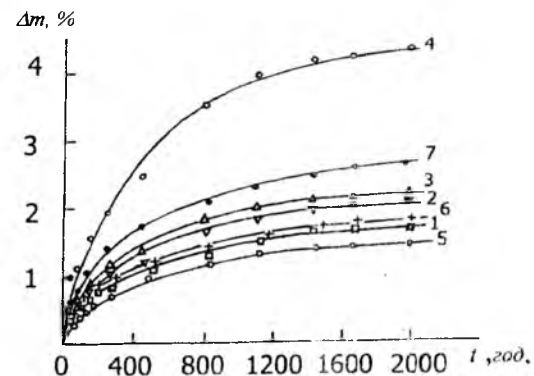


Рис.3 Зміна маси матеріалу флубон-15 при експозиції в різних хімічно-активних середовищах при 60°C:

1- метилловий спирт, 2-40% розчин гліцерину у воді, 3-дистильована вода, 4- перхлоретилен (ПХЕ), 5-концентрована сірчана кислота, 6 – 40% розчин гідроксиду натрію у воді, 7-оцтова кислота

На рис. 3 показана зміна маси зразків з антифрикційного матеріалу на основі ПТФЕ флубон-15 [3] при 60°C після 2000 год. експозиції в метиловому спирті (1), 40% розчині гліцерину у воді (2), дистильованій воді (3), перхлоретилені ПХЕ (4), концентрованій сірчаній кислоті (5), 40% розчині гідроксиду натрію у воді (6) та льодовій оцтовій кислоті (7).

З характеру сорбційних кривих (рис. 3) видно, що вони мають асимптоту і, окрім оцтової кислоти та перхлоретилену, сорбційна рівновага настає після ~1200 год. експозиції, що свідчить про стійкість матеріалу флубон-15 до дії вказаних середовищ і відсутність хімічної деструкції.

Для всіх досліджених середовищ найбільші зміни маси флубону – 15 відбуваються в перші 500-750 год. випробувань. Середовища за активністю сорбції можна розташувати у такий ряд за зменшенням зміни маси після 2000год. експонування: ПХЕ (4) > льодова оцтова кислота (7) > вода дистильована (3) > 40% розчин гліцерину (2) > 40% гідроксид натрію (6) > метиловий спирт (1) > концентрована сірчана кислота (5).

Зміна міцності і деформаційних властивостей матеріалів при дії хімічно-активних середовищ пов'язана з адсорбційним ефектом Ребіндера

або пластифікуючою дією середовища. Природа цих явищ пов'язана з руйнівною дією рідкого середовища на поверхневі шари і полегшення перебудови міжмолекулярних зв'язків. Сорбуюча рідина розташовується на границі поділу фаз "наповнювач-зв'язуюче" і викликає перебіг низки фізико-хімічних процесів, що приводять до зміни міцності.

Хімічний опір зразків матеріалу флубон-15 оцінювали за зміною наступних фізико-механічних показників: міцність при розтягуванні σ_b та границя міцності при розриві σ_p (ГОСТ 11262-80), при стиску σ_c (ГОСТ 4651-82), відносне подовження при розтягуванні ϵ та при розриві ϵ_p . Для випробувань застосовували зразки, в яких форма і розміри переобрані у відповідних стандартах. Крім цього, були проведені випробування на розтягування кільцевих зразків діаметром $d=50 \times 40$ мм і висотою 10 мм за допомогою жорстких напівдисків, та випробування на стиск і втулок діаметром 34×28 мм, висотою 10 мм. Зразки експонувались в середовищах при $t = 25 \pm 2^\circ\text{C}$ на протязі 4800 год. Результати дослідження представлені в табл. 1,2, де S^2 – дисперсія, S – середнє квадратичне відхилення, γ – коефіцієнт варіації.

Таблиця 1

Вплив хімічно-активних рідких середовищ на міцність при розтягуванні флубона-15 і точкові оцінки цього параметру (зраки за ГОСТ 4651-90 – численник; втулки – знаменник) після експонування 4800 год.

Середовище	Міцність при розтягуванні, σ_c			
	σ_c , МПа	S^2 , МПа ²	S , МПа	γ , %
повітря	21,6/28,2	0,80/3,34	0,9/1,8	4,1/6,4
вода дистильована	22,1/28,5	0,39/2,50	0,6/1,6	2,9/5,5
40%-вий розчин гліцерину	21,5/28,1	1,69/2,93	1,3/1,7	6,0/5,1
40%-вий розчин гідроксиду натрію	20,5/28,1	0,57/0,65	0,8/0,8	3,7/2,9
сірчана кислота (конц.)	20,6/26,4	0,16/1,70	0,4/1,3	1,9/4,9
льодова оцтова кислота	22,7/28,8	0,18/0,20	0,4/0,4	1,9/1,5
метанол	21,0/28,0	0,69/0,35	0,8/0,6	3,9/2,1
перхлоретилен	21,1/28,1	0,18/0,85	0,4/0,9	2,0/3,3

Результати випробувань зразків у вигляді кілець і втулок показує, що механічні властивості мають більш високі значення в порівнянні з

дослідженнями зразків за ГОСТами. Аналізуючи величини відносно зміни механічних властивостей видно, що $\Delta G < 15\%$, тоді флубон-15 можна віднести до матеріалів, що має високий хімічний опір до дії даних середовищ, оскільки лише один показник – відносне подовження при розтягуванні або розриві – досягає $\Delta G < 26,2\%$.

Таблиця 2

Вплив хімічно-активних рідких середовищ на міцність при стиску* флубона-15 і точкові оцінки цього параметру (зразки за ГОСТ 11262-92 – чисельник; кільця – знаменник) після експонування 4800 год.

Середовище	Міцність при стиску, σ_b			
	σ_c , МПа	S^2 , МПа ²	S , МПа	γ , %
повітря	49,7/51,9	2,3/1,46	1,5/1,2	3,1/2,3
вода дистильована	49,8/52,9	3,4/2,75	1,8/1,7	3,7/3,1
40%-вий розчин гліцерину	48,9/50,8	3,6/2,78	1,9/1,8	3,9/3,3
40%-вий розчин гідроксиду натрію	48,5/51,8	2,1/1,88	1,4/1,4	2,9/2,7
сірчана кислота (конц.)	49,1/51,2	4,5/2,5	2,1/1,6	4,3/3,1
оцтова кислота	51,5/52	1,9/1,85	1,4/1,4	2,8/2,6
метанол	47,8/48,5	2,1/4,06	1,4/2,0	2,9/4,2
перхлоретилен	43,7/48,3	1,6/0,39	1,3/0,6	2,9/1,3

* при 15%-вій деформації

Витримка в перхлоретилені (ПХЕ), метанолі, 40%-вих розчинах гідроксиду натрію і гліцерину, концентрованій сірчаній кислоті приводить до зменшення міцності при стиску. Найбільше впливає ПХЕ і метанол. Після витримки в дистильованій воді і льодовій оцтовій кислоті міцність при стиску дещо збільшується. Цей висновок стосується обидвох методик випробувань.

При випробуванні на розтягування зразків у вигляді кілець вони поводять себе по-іншому в порівнянні із зразками за ГОСТом. Всі середовища практично не впливають на міцність при розтягуванні, за

винятком концентрованої сірчаної кислоти, при дослідженні першого типу зразків.

При випробуванні зразків на розтягування за ГОСТ 11262-90 валив середовищ носить інший характер. Після експонування в метанолі; 40%-вому розчині гідроксиду натрію, ПХЕ і 40%-вому розчині гліцерину, концентрованої сірчаної кислоти, міцність знижується, а в дистильованій воді та льодовій оцтовій кислоті – збільшується. Аналогічна картина спостерігається для інших двох показників – границі міцності при розриві та міцності при стиску. Відносне видовження при розриві збільшується після витримки зразків в ПХЕ і метанолі. Інші середовища приводять до зменшення цього показника.

Висновки

1. Виявлено, що для оцінки хімічного опору матеріалів на основі ПТФЕ в ненапруженому стані, необхідні дослідження кінетики набрякання і зміни механічних характеристик зразків кількох типорозмірів у формі плиток, втулок, кілець.

2. Показано, що надійні оцінки хімічного опору матеріалів можливі при експозиції в рідкому середовищі не менше, ніж за 1000-2000 год експонування.

1. Майер Э. Торцовые уплотнения - М.: Машиностроение, 1978 - с.5.
2. Ганз С.М., Пархоменко В. Д. Антифрикционные химически стойкие материалы в машиностроении.- М.-: Машиностроение, 1965.- с. 3.
3. Антифрикционная композиция флубон 15: А.с.1244933, МКИ С08J /16, С08 L 27 /18/ Г. А. Сиренко, Н. И. Кретов, В. П. Свидерский, Б.О.Таланкин, С.С. Кононюк - №3697338/23. – Заяв. 30.11. 83.- опубл 15.03.86.

Talankin B., Savjak O Method investigation of chemical resistance of antifriction materials. Method on base polytetrafluorethylene of antifriction materials are described. The results display qualitative changes of mechanical properties after influence chemically active enviroment. Fig. 3, Tabl. 2, Litr.3.

Огляди. Рецензії

Іван Шкіндер, Віктор Кириченко

ХІМІЧНА ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНА МЕТАЛІЗАЦІЯ ГРАФІТОВИХ МАТЕРІАЛІВ

Вступ

В композиційних матеріалах (КМ) на основі вуглецевого волокна і металічної матриці вдало поєднуються і взаємно доповнюються властивості металів і вуглецевих волокнистих матеріалів (ВВМ). Введення вуглецевого волокна (ВВ) в метали або полімери дозволяє значно підвищити зносостійкість, теплостійкість, стійкість до теплових і ударних навантажень і зменшити повзучість металів. Найбільший інтерес представляє армування металів ВВ для отримання композиційних металевих матеріалів (КММ) з низькою густиною, високою границею міцності і високим модулем пружності [1-6;10;18;25]. Металізовані волокна підвищують міцність КММ при міжшаровому зсуві, тиску, внаслідок істотного збільшення адгезійної взаємодії зі зв'язуючим [1;3-6].

Проблема сумісності ВВ з металами детально вивчалась Морзе [1;9], який сформулював термодинамічні критерії стабільності системи «матриця-волокно». Основний критерій сумісності з позицій термодинамічної і хімічної стабільності – відсутність взаємної розчинності матриці і волокна один в одному при температурі плавлення матриці. Ця концепція дозволяє виконати підбір сумісних елементів композиційних матеріалів і бар'єрних покриттів, які гальмують процес взаємодії [1;6;9].

Нікель, кобальт, мідь і реній представляють собою особливий інтерес у технології металізації завдяки своїй високій термічній стабільності в контакті з вуглецем, що можна пояснити обмеженою розчинністю вуглецю в цих металах в твердому стані, відсутністю реакції карбідоутворення і високою евтектичною температурою в цих системах. Інтерес до цих систем обумовлений також результатами експериментів по вивченню змочування розплавами цих металів вуглецевої підкладки [18-24]. Відмічається, що нікель, кобальт і паладій мають в контакті з вуглецевою підкладкою значення крайового кута змочування 50-70°.

тобто змочують підкладку, причому при насиченні розплавів вуглецем величина крайового кута зростає в 1,5 рази.

За літературними даними [1;18-23] вуглець добре змочується розплавами перехідних металів. З неперехідних металів, потенційно можуть змочувати вуглець тільки такі сильні карбідоутворювачі, як алюміній і кремній. Неперехідні метали, що добре змочують карбіди, можуть бути використані в якості бар'єрних покриттів при створенні вуглеметалічних КММ з матрицею із ніобію, титану, вольфраму, заліза, алюмінію і магнію, які є сильними карбідоутворювачами. Ця ідея була використана при розробці і дослідженні КММ з алюмінієвою і магнієвою матрицями.

Спосіб нанесення карбідних бар'єрних покриттів на ВВ полягає в обробці волокон розплавами інертних по відношенню до вуглецю металів-розчинників, що вміщують деяку кількість сильних карбідоутворюючих елементів (наприклад ніобію або титану), в результаті чого на поверхні волокон формується карбідний шар (Nb_2C або Ta_2C). Ступінь взаємодії матриці з армуючими волокнами може бути оцінена за величиною перехідної зони між матрицею і волокнами, що визначає зв'язок елементів КММ, яка змінюється для різних систем в межах від кількох десятків нанометрів до десятків мікрометрів [31]. З точки зору механіки КММ величина міцності зв'язку (тобто ступеня взаємодії елементів КММ) визначає умови перерозподілу напруг між волокнами при навантаженні матеріалу і, відповідно, величину міцності при міжшаровому зсуві. З точки зору процесу формування КММ міцність зв'язку може бути оцінена через адгезійні властивості, точніше кажучи через величину роботи адгезії. Використовуючи дані досліджень [19-23], можна обчислити величини роботи адгезії до вуглецю для багатьох рідких металів. З цих даних слідує, що метали VIII В групи (Fe, Co, Ni), які добре змочують вуглець, володіють найвищою роботою адгезії в порівнянні з міддю, свинцем і алюмінієм. У більшості випадків металічні розплави краще змочують алмазоподібний вуглець, ніж графіт.

Таким чином, найбільш важливим показником, який визначає практичне застосування металізованих волокон, є адгезія металічних покриттів до волокон. Від адгезії залежать і інші властивості металізованих волокон, наприклад теплостійкість, зносостійкість. Найменшою допустимою адгезією на відшарування вважають 0,3-0,5 кН/м; нормальною є адгезія порядку 0,8-1,5 кН/м на відшарування або ~ 15 МПа на відрив [1; 18, 24].

Стійкість металізованих волокон до високих температур є децю вищою (на 10-15%) в порівнянні з не металізованими. Стійкість металізованих

волокон до коливань температури залежить від різниці коефіцієнтів лінійного теплового розширення волокна і металічного покриття, від товщини покриття, від міцності зчеплення і структури проміжного шару, а також від внутрішніх напруг у покритті.

Механічна міцність металізованих волокон збільшується майже адитивно щодо міцності шарів металу, що наноситься. Металізовані волокна стають більш жорсткими. Внаслідок збільшення жорсткості ВВ стають крихкими, значно знижується їх стійкість до циклічних навантажень і міцність при згині.

Поверхневі властивості металізованих ВВ повністю залежать від властивостей нанесеного металу, те ж саме відноситься до ряду інших показників властивостей, наприклад до коефіцієнта тертя [2; 3; 5].

Металізовані ВВ є більш стійкими до корозії, ніж металічні деталі з таким же покриттям. Пояснюється це тим, що пластмаса не приймає участь в утворенні гальванічних мікропор, при чому у випадку корозійного пітингу мікропори не поглиблюються, а тільки розширюються. За звичай металізовані діелектрики кородують за механізмом, який характерний для анодного захисту.

Підготовка поверхні волокон до металізації

Підготовка поверхні ВВ відіграє істотний вплив для успішного проведення процесу металізації і досягнення якості металічного покриття. Підготовка поверхні ВВ включає наступні операції: знежирення; травлення, сенсифікування; активація поверхні, акселерація.

Знежирення. Для знежирення поверхні ВВ застосовують органічні розчинники або лужні розчини поверхнево-активних речовин (ПАР). Звичайно використовують такі розчинники, які не викликають сильного набухання або розтискування: фреони, ацетон, станол, трихлоретилен, бензин та інші.

При знежиренні поверхні ВВ лужними розчинами ПАР можна використовувати ті ж засоби, які застосовують для очищення металів, кераміки, текстильних матеріалів, або миючі засоби що виготовляють для побутових потреб [2; 11; 12; 28].

Травлення — це хімічний процес, що відбувається на поверхні діелектрика і супроводжується зміною її структури та фізико-хімічних властивостей: концентрація полярних груп збільшується до 10^{20} - 10^{24} м⁻², з'являються мікрозаглибини і мікропори розмірами до декількох мікрометрів, які мають досить складну будову, яка визначає міцність зчеплення металу з діелектриком. Травлення по своїй природі підлягає

тим же загальним закономірностям топохімічних реакцій масопереносу тверде тіло-рідина або тверде тіло-газ [28;29;32].

Істотне значення для хімічної металізації має здатність травильного агента або інших компонентів суміші дифундувати в глибину поверхні [28, 29]. Для забезпечення подальшої обробки, травлену поверхню піддають операціям післятравлення, що складаються з промивки або нейтралізації і знежирення поверхні розчинами кислот, відновників, промоторами адгезії і т. п. [2, 32]

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

Запропонована обробка ВВ шляхом витримки волокна в 65%-ій азотній кислоті на протязі 5 хв. [76;77]. Передбачається, що обробка веде до окислення поверхні з розривом кисневих зв'язків і приєднання до зруйнованих зв'язків іонів або груп, які мають спорідненість до металів [2, 77]. Встановлено також, що така витримка в азотній кислоті не знижує вихідної міцності волокна. Показано, що обробка позитивно впливає і на властивості ВВ при роботі в КМ: підвищується сила зчеплення з основою, збільшується міцність композиції на зсув [76;77].

Сенсибілізування поверхні діелектриків. Реакції відновлення металів, які використовуються в процесі хімічної металізації, проводять так, щоб вони відбувалися тільки на металізованій поверхні. Тому для ініціювання процесу металізації поверхня, що покривається, повинна бути каталітично активною по відношенню до реакції відновлення металу. Так як діелектрики, напівпровідники і деякі метали не являються каталізаторами вказаних реакцій, то для надання цим поверхням відповідних каталітичних властивостей її піддають спеціальній обробці, яка полягає в сенсибілізації і активації. Найбільш універсальний класичний спосіб активації полягає в тому, що поверхню спочатку сенсибілізують, обробляючи її розчином солей олова (II), потім активують розчином солі каталітично активного металу.

Кількісною мірою активності поверхні може слугувати ефективність активації, що виражається оберненою величиною періода індукції реакції хімічної металізації.

Сенсибілізування – допоміжна операція при активації поверхні, що складається з обробки поверхні розчинами сенсибілізатора (звичайно відновника). Сенсибілізатори найчастіше являють собою кислі і лужні розчини олова (II). Згадуються також сполуки германію (II), заліза (II),

титану (III), галогеніда кремнію, солі свинцю, деякі барвники і інші сполуки [32, 35; 42; 45]

Іноколи сенсибілізування достатньо для того, щоб зробити поверхню активною, якщо сполуки олова (II) і подібні їм відновники спроможні відновлювати іони металу, що осаджують. Тому при хімічному покритті поверхонь сріблом, паладієм, золотом активування полягає лише в сенсибілізуванні. Для раціонального вибору складу розчинів сенсибілізування необхідно знати механізм цього процесу. Приєднання олова (II) до поверхні відбувається не в розчині сенсибілізування, а лише при подальшому промиванні водою, коли внаслідок гідролізу утворюються малорозчинні продукти $\text{Sn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Cl}_{1,5}$ [2;42;45] і більш складні полімерні сполуки олова. Вони осідають на поверхню в результаті ламінарної коагуляції, утворюючи шар товщиною від часток до декількох сотень нанометрів, який складається з агрегатів (10-25нм) сполук олова, які, в свою чергу, утворені частинками розмірами біля 3 нм [2, 32].

Промивання поверхні після сенсибілізування гарячою водою, розчином соди чи аміаку значно збільшує кількість продуктів, що залишилися на поверхні, так як в цих умовах гідроліз відбувається швидше і повніше. Для отримання при сенсибілізуванні більш рівномірних шарів, які складаються з дрібних частинок продуктів гідролізу, запропоновано промивати волокна водою, що має рН 9. Кислі і сильно лужні розчини легко змивають тонкий шар продуктів гідролізу і зводять нанівець результати сенсибілізування [2; 42]

Невеликі домішки Sn (IV) в розчині сенсибілізування добре впливають на активування, так як вони гідролізуються швидше і сприяють коагуляції гідрозолів Sn(II). Цим пояснюється більша ефективність "зістарених" розчинів сенсибілізування, в яких накопичуються іони Sn(II), що утворюють колоїдні частинки β -олов'яної кислоти. Тому в розчині вводять іони Sn (IV) (5-10 ммоль/л), а також збільшують іонну силу розчину шляхом додавання NaCl (1-3моль/л), що сприяє коагуляції на поверхні сполук Sn(II). Кількість Sn(II), що залишається на поверхні, радикальним чином впливає на успішний перебіг процесів активування металізації [2;32;45]. Великі кількості Sn(II) на поверхні інколи осаджують досить багато металу-каталізатора, що приводить до утворення пухкого і неміцного покриття. Малі кількості Sn(II) приводить до нерівномірності покриття, що також знижує міцність зчеплення. Відомо багато розчинів солей Sn(II), що можна використовувати для сенсибілізації: кислих, лужних, спиртових, які вміщують оптимальну кількість Sn(II), а також ПАР

(наприклад, лаурилсульфат натрію в кількості 0,001-250 г/л), що сприяють більш рівномірному розподілу продуктів гідролізу солі Sn(II).

Для хімічного міднення оптимальною сумішшю сенсibilізування є розчин, в якому міститься: 40-50 г/л $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 40-50 мл/л HCl (конц.). При хімічному нікелюванні або кобальтуванні застосовують більш концентровані розчини і промивають поверхню гарячою водою. Тривалість сенсibilізування не має великого значення, зазвичай вона складає 2 хв. [42;45].

Крім солей Sn(II) застосовують солі титану: 0,04-3% розчину $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ в сірчаній кислоті або розчин 50 г/л TiCl_3 в 50 мл HCl , а також суміші солей Ti(III) і Sn(II) [2;45].

Цікавим способом сенсibilізації являється обробка поверхні барвниками, які після адсорбції поверхнею відновлюються гідросульфідом натрію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ в лейко-форму, яка спроможна, в свою чергу, відновити іони благородних металів з розчину активації [2;42;45]. Запропоновано також використовувати багато інших відновників: гіпофосфіт натрію, гідроксиламін, резорцин, борогідрид натрію, фосфор, які в багатьох випадках без допоміжного активування здатні ініціювати не тільки покриття сріблом і золотом, але й міддю, нікелем [49;50;97].

Запропонований спосіб підтримання в розчинах певної концентрації Sn(II) (який при зберіганні окислюється киснем повітря до Sn(IV)) шляхом відновлення металами (Ni, Fe, Sn) [2;50]. Запропонована також обробка деталей в процесі сенсibilізування ультразвуком, що, можливо, збільшує адгезію покриття [95;104].

Активування полягає в обробці сенсibilізованої поверхні розчинами сполук каталітично активних металів: Pd, Pt, Ag, Au, Ru, Rh, Os, Ir. Розчини можуть бути кислотними або лужними, а метали-каталізатори можуть знаходитись у вигляді простого або комплексного іона [2;32;35]. Найбільше поширення отримало активування розчинами солей паладію, так як вони придатні для всіх процесів хімічної металізації. Внаслідок невеликих концентрацій солей паладію, їх витрати порівняно малі і використання Pd є більш економічно вигідним, ніж, наприклад, солей Ag. Застосовують кислі розчини хлориду паладію, який складається з 0,01-5 г/л PdCl_2 і 0,25-20 мл/л HCl , а частіше всього 0,2-0,5 г/л PdCl_2 і 1-3 мл/л HCl . Оптимальною кислотністю володіють розчини H_2PdCl_4 з рН 1,5-2,5 [37;38;43]. Пропонують в розчини активації, що містять солі Pd, вводити різні ПАВ, органічні розчинники, спирти, аміноспирти, аміносилан Pd^{2+} , аміносахариди Pd^{2+} , амінокислоти, глюкозу [2;35-38;40;41;43]. Нарітті до кипіння спиртові розчини хлориду паладію значно збільшують міцність зчеплення металічного покриття з поверхнею діелектрика [2;42].

Дослідження показали, що найбільш ефективними з вивчених розчинів активування являються кислі і спиртові розчини [2;46]. Розчини активування, що містять сполуки срібла, відомі давно, але їх застосування обмежене. Вони мало придатні для активації перед нікелюванням, кобальтуванням, а також хімічним мідненням розведеними розчинами [2;35;41].

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

Порівняння розчинів активування, які містять солі Ag і Pd, показало, що початкова швидкість міднення в першому випадку майже в чотири рази менша, ніж в другому, але після 2-3 хв вони зрівнюються. Запропоновано після сенсibilізування активувати поверхню розчином AgNO_3 , а потім ще оброблювати розчином PdCl_2 (0,1 г/л) в розбавленій соляній кислоті (3,5 мл/л) [2;36;37;38]. Для активування запропоновано використовувати також розчини солей золота (інколи разом з кислотним розчином PdCl_2), солей таких металів як Bi, Fe, Ni, Co, Cu [2;36-38,41,46].

Акселерація — це додаткова обробка поверхні, необхідність якої викликана тим, що частинки активатора, які залишилися на поверхні не володіють каталітичною активністю. Цю операцію виконують по різному в залежності від того, який розчин був використаний для прямого активування. Після активування іонними розчинами акселератор відновлює сорбовані іони до відповідних металів [2;35;36].

В якості відновників для акселерації звичайно використовують ті ж сполуки, що й для хімічної металізації, наприклад 5-15% розчини гіпофосфіту натрію [2;48;50]. Поверхню оброблюють або при кімнатній температурі, або при 60-80°C на протязі 2-5 хв.

Запропоновано також використовувати розчини борогідриду натрію (0,1-0,2%), диетил-аміноборану (0,05-0,2%), сульфату заліза (II)- (1-6%) [2;40;46]. Акселерація не тільки збільшує ефективність активації, але й на порядок підвищує початкову швидкість хімічного осадження нікелю [2;44;46]. Крім цього ця операція зберігає розчини хімічної металізації від розкладу в них іонів активатора, що залишились на активованій поверхні.

Істотний вплив на рівномірність покриття справляє промивання поверхні водою – як після активування, так і після акселерації. Кращі результати отримані при промиванні на протязі 2 хв. Можна і взагалі не

пром'явати водою, наприклад перед акселерацією 50% розчином HCl - ефективність активації при цьому буде збільшуватись [2;37; 38]

З метою виключення дорогіших металів запропоновано використання сильних відновників для ініціювання автокаталітичної реакції хімічного відновлення металів. Для цього використовують [2;41;43;44;46] елементарний фосфор або його сполуки з низьким ступенем окислення. Запропоновано ініціювати хімічне мідіння борогідридом натрію або іншими борогідридами, гіпофосфатом натрію і ін. [2;43;46].

Отримання металічних покриттів шляхом хімічного відновлення в розчинах

В основі методу хімічної металізації лежить реакція взаємодії іонів металу з розчинним відновником, в результаті якої на каталітично активну поверхню осідає шар металу. Вибір можливих відновників є тим ширшим, чим більш позитивним є стандартний потенціал металу. Крім того, необхідним є також автокаталітичний характер реакції відновлення, тобто здібність металу, що утворюється, каталізувати процес відновлення. Це забезпечує як переважне осадження металу на підготовлену поверхню, так і отримання контактного покриття значної товщини. Ступінь автокаталізу залежить від природи металу і від природи відновника.

Швидкість всього каталітичного процесу не можна регулювати так просто, як, наприклад, силу струму при електрохімічному осадженні металу. При відсутності автокаталізу реакція відновлення якщо і відбувається, то у всьому об'ємі розчину і приводить до утворення порошку металу.

Внаслідок вказаних вимог практично прийнятним для осадження металічних покриттів є порівняно невелике число систем "іони металу-відновник" (в основному водневовмісні сполуки).

Рівновага процесів окислення відновників залежить від pH [2]. Відновлююча здатність сполук, що містять водень збільшується з підвищенням pH розчину. В основному з цієї причини більшість розчинів металізації являються лужними (у випадку BH_4^- сильно лужне середовище необхідне для його швидкого розкладу при $\text{pH} < 9$). В практичних умовах відновлююча здатність даних сполук повністю не реалізується. Тому, наприклад, термодинамічно найбільш сильний відновник — гіпофосфіт — можна використовувати для покриттів меншої кількості металів, чим менш сильні, але кінетично більш активні борогідрид і гідразин. Для

прискорення перебігу процесу окислення гіпофосфіту необхідні специфічні каталізатори [2].

Такі прості відновники як іони металів (Fe^{2+} , Sn^{2+} , Ti^{3+} , Cr^{2+}), не знайшли широкого застосування для отримання покриттів, оскільки процеси з їх участю звичайно не мають достатнього ступеня автокаталізу.

Розчини металізації. На практиці розчини для хімічного осадження металів містять, крім солей осаджуваного металічного покриття, як правило, ще ряд інших компонентів.

— ліганди, з якими іони металу утворюють розчинні комплекси (що в першу чергу необхідно для лужних розчинів, а крім того, використання стабільних комплексів часто дозволяє збільшити ефект автокаталізу);

— речовини що регулюють і підтримують певне значення pH розчину (луги або кислоти, буферні добавки);

— стабілізатори.

Крім того, в розчинах можуть міститись добавки для збільшення швидкості процесу, для зміни властивостей покриттів і т. п. [2;27,49,50].

Основні технологічні параметри розчинів хімічної металізації

1. Швидкість металізації (мкм/год або г/м²-год), як правило, з часом зменшується, тому значення швидкості, що приводяться в літературі, являються середніми за певний проміжок часу.

Залежність швидкості осадження металу (V) від концентрації реагуючих речовин (металу Me^{n+} , відновника Red, іона водню H^+ і вільного ліганда L) часто описують емпіричним рівнянням типу:

$$V = R[\text{Me}^{n+}]^a[\text{Red}]^b[\text{H}^+]^c[\text{L}]^d \exp(-E_a/RT) \quad (1)$$

де R-константа швидкості, E_a - енергія активації, T - температура.

Коефіцієнти a і b звичайно менші від 1, показник c має від'ємне значення у випадку $\text{pH} < 7$, але в лужному середовищі в рівняння (1) вводять $[\text{OH}^-]$ і тоді c має позитивне значення; показник d найчастіше близький до нуля, однак при заміні ліганда швидкість процесу може сильно змінитися. При збільшенні стійкості комплексу швидкість процесу звичайно знижується. При малих концентраціях значення a і b звичайно наближаються до 1 (дифузний контроль швидкості), а при високих - до 0. Більшість розчинів металізації в умовах стабільності забезпечують порівняно невелику швидкість осадження металу - 2-5 мкм/год. Виключенням є розчини нікельовання, в яких швидкість осадження може складати 20-25 мкм/год, що наближається до швидкості електрохімічного

осадження покриттів при середніх густинах струму. Численні дослідження направлені на те, щоб повніше використовувати можливості вибіркового підвищення швидкості каталітичного процесу шляхом підбору лігандів, стабілізуючих і прискорюючих металізацію.

2. Період життя розчину – це максимальна тривалість його використання. Він може визначатись початком відновлення металу в всьому об'ємі розчину, тобто стабільністю розчину. Для багатьох сучасних розчинів металізації відновлення в об'ємі не відбувається і в цьому випадку розчин краще характеризувати не тривалістю його використання, а максимальною кількістю покриття, що осаджується з одиниці об'єму розчину (г/л або мкм/год) або числом "обертів" розчину, яке показує, скільки разів можна осадити у вигляді покриття певну кількість металу, що знаходиться у вихідному розчині (звичайно 10-20).

3. Ефективність використання відновника характеризує коефіцієнт використання - відношення теоретичної кількості відновника, необхідного для відновлення одного моля металу згідно стехіометрії реакції до загальної кількості відновника що прореагував. Реальний коефіцієнт використання становить менше 100%. що пов'язано з перебігом побічних реакцій в об'ємі розчину або на поверхні покриття. Звичайно цей коефіцієнт вищий при більш високому ступені завантаження.

4. Чутливість розчину до активації, яка виражається мінімальною кількістю активатора на поверхні діелектрика (в мг/м²), що забезпечує надійний початок осадження покриття. Цей параметер у деякій мірі зв'язаний з стабільністю розчину: чим менш стабільний розчин, тим легше починається реакція навіть на малоактивній поверхні.

На активованій паладієм поверхні для початку осадження повинно знаходитися 0,3-5 мг Pd на 1 м², для осадження - 0,1-1 мг Pd на 1 м² [2;32;33;34;36;38;71;78].

Домінує тенденція використання розчинів металізації як можна довше, коректуючи їх склад, тому розчини повинні мати високу стабільність і малу чутливість до забруднення [2;56;71].

Стабільність розчинів металізації. Розчини хімічної металізації, що містять іони металу і відновник, являються термодинамічно нестійкими системами і піддаються самовільному розкладу - відновленню металу по всьому об'єму розчину. Являючись спочатку некаталітичною, реакція відновлення в об'ємі стає каталітичною після утворення деякої кількості продуктів реакції (частинок металу) і прискорюється з ростом поверхні металу. Вона приводить до надлишкових витрат реактивів, до погіршення якості покриття і виходу ванни з ладу.

Стабільність розчинів металізації визначається можливістю і швидкістю утворення в розчині металічних зародків, а також їх подальшим зростанням або розчиненням.

Збільшити стабільність розчинів можна, виключаючи фактори нестабільності або зменшуючи їх дію, за допомогою таких заходів [2;3; 42;44;61]:

— зниження інтенсивності процесу осадження металу. Однак без допоміжних заходів і в розчинах малої інтенсивності при довгому їх використанні може початись відновлення металу в об'ємі. Крім того, швидкість металізації може бути недостатньою. Інші заходи стабілізації діють більш вибірково, не знижуючи швидкості каталітичного процесу;

— використання лігандів, що дають з іонами металу більш стійкі комплекси;

— помірне завантаження (звичайно рекомендують використовувати степінь завантаження не вище 100-250 см²/л);

— фільтрування розчину, відокремлення домішок і малих частинок металу, які утворюються при об'ємному розкладі в розчині (періодичне і неперервне фільтрування розчину металізації являється необхідною операцією при тривалому їх використанні);

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

За типом дії більшість стабілізуючих додатків можна поділити на дві групи: 1) каталітичні отрути (сірки (II), селену (II), ціаніди, гетероциклічні азот- і сірковмісні сполуки, іони деяких металів); 2) окисники.

Ряд представників першої групи гальмують багато каталітичних реакцій, що пов'язують з адсорбцією на зародках і гальмуванням їх росту. Стабілізатори - окисники викликають пасивацію поверхні малих частинок металу і можуть сприяти їх розчиненню.

Хімічне мідніння

Склад розчинів і вибір складу розчинів хімічного мідніння

Практично єдиним відновником, який використовується в розчинах хімічного мідніння, являється формальдегід, відновлення міді яким є процесом автокаталітичним. Автокатализ при відновленні міді гіпофосфітом, гідразинном, гідрсульфітом виражений набагато слабше. Лише борогідрид і його похідні можна порівняти в цьому відношенні з

формальдегідом. Використання борогідрида може бути перспективним внаслідок того, що міднення можна проводити не тільки в лужних, але й в нейтральних розчинах [51-55;60;63;64;68;70;73;74;75;77;179].

В загальному вигляді склад розчинів хімічного міднення з формальдегідом такий:

Сіль міді (II), ммоль/л	2-600 (частіше 20-150)
Донор лігандів	В 1-4 рази більше, ніж вміст Cu(II)
Формальдегід, ммоль/л	30-3400
Відношення CH ₂ O:Cu(II)	від 1 до 50 (частіше 3-12)
Луг	до pH=11-14
Стабілізатор і інші добавки	

Із солей міді найбільш часто використовують сульфат міді, але можна використовувати і нітрит, хлорид, карбонат та інші. В якості донора лігандів застосовують тартрати (тартрат калію-натрію – сегнетова сіль), ЕДТА (етилендіамінтетраацетат натрію, трілон Б). Ліганди зв'язують Cu(II) в комплекси и таким чином утримують їх в лужному розчині.

Формальдегід у розчин хімічного міднення вводять у вигляді водного розчину - формаліну, що містить 35-40% CH₂O і 10-15% метанолу, який додають для попередження полімеризації формальдегіду. В розчинах міднення можна використовувати параформ, триоксан, поліоксиметиленгліколи, які в лужних розчинах розпадаються з утворенням CH₂O.

Різні за складом типи нестабілізованих розчинів хімічного міднення (г/л) [2, 76] подано в табл. 1:

Таблиця 1

Склад нестабілізованих розчинів хімічного міднення [2;76]

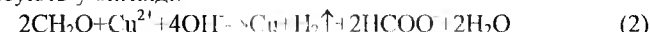
Компоненти і режим	№1	№2	№3	№4
CuSO ₄ ·5H ₂ O	5	7	29	12
Тартрат К-На	25	22,5	142	-
Na ₂ ЕДТА (трілон Б)	-	-	12	25
Гриетаноламін (ТЕА)	-	-	5	-
Na ₂ CO ₃	-	2	9	-
NaOH	7	4,5	42	8-10
Формалін (40%), мл/л	10	26	167	25
NiCl ₂ ·6H ₂ O	-	2	-	-
pH	12,5	12,1	11,5	12-12,5
Швидкість міднення, мкм/год	0,9-1	0,4	8	1-2

Розчин №1 досить стабільний, він запропонований для створення електропровідного підшару на діелектриках. Розчин №2 (розчин Майерса-

Вейна) відрізняється наявністю солі нікеля, яка покращує зчеплення покриття з гладкою основою і широко застосовується для металізації [2,48;66;76]. Розчин №3, запропонований Собестром, характеризується високими концентраціями компонентів, високою швидкістю міднення і невисокою стабільністю розчину (потрібні додатки стабілізаторів). Розчин №4 найбільш простий, більш стабільний і забезпечує досить високу швидкість міднення [2;76].

Основні закономірності відновлення іонів міді формальдегідом

В розчинах хімічного міднення формальдегід наявний головним чином в вигляді метиленгліколю CH₂(OH)₂ (у водних розчинах) і його аніона CH₂(OH)O⁻ (в лужному середовищі). Так як аніони вважаються більш реакційноздатними, реакцію відновлення міді в процесі хімічного міднення записують у вигляді:



Експериментально показано, що в розчинах міднення з тартратом і з ЕДТА мольні кількості водню, що виділяється, і осадженої міді приблизно рівні, тобто співвідношення [H₂]/[Cu] = 1. На 1 моль відновленої міді витрачається близько 4 моль луку, що теж відповідає приведеному рівнянню.

Практична витрата CH₂O в розчинах міднення є вищою, ніж за рівнянням реакції, так як в лужних розчинах CH₂O бере участь в реакції Канніццаро, яка протікає незалежно від реакції відновлення міді.

Відновлювальна активність формальдегіду зростає з збільшенням лужності середовища: при 1-2 моль/л CH₂O pH 11-11,5 і при 0,1-0,5 моль/л CH₂O pH 12-12,5.

Технологія міднення формальдегідним методом

Виготовлення нових самозмащувальних композиційних матеріалів на основі графітових порошків і деяких полімерних матриць потребує на сучасному етапі використання металізованих графітових порошків і графітованих (2000–3000^oC) вуглецевих волокон (дисперсних). Найбільш часто використовують міднення, нікелювання або двошарове покриття (мідь-нікель, наприклад). Все більшого значення набувають так звані композиційні покриття. Однак найбільш важливим і найменш вивченим процесом металізації являється міднення порошкових діелектриків,

наприклад, вуглецевих карбонізованих при 300-600⁰С та карбонізованих при 800-1600⁰С волокон. Що стосується технології мідніння діелектриків, то загальновідомо, що найбільш доступною являється технологія хімічного міднення. З хімічних методів, що знайшли застосування на практиці, слід відмітити два неадекватних за техніко-економічними показниками методи:

— відновлення іонів міді формальдегідним методом на поверхні діелектриків;

— відновлення іонів міді активним воднем, отриманим в ході взаємодії порошків активних металів з кислотою-неокислювачем.

Перший метод знайшов широке застосування в промисловості і складається з послідовного виконання низки операцій підготовки поверхні графітових порошкоподібних матеріалів, а потім низки операцій власне мідніння.

Запропоновані операції підготовки поверхні діелектриків, які включають такі стадії:

— травлення поверхні азотною кислотою (конц.) на протязі 3-5 хв;

— активація поверхні матеріалу розчином SnCl₂ (37 г/л) в кислому середовищі (40 мл/л HCl конц.);

— сенсибілізація поверхні порошків розчином PdCl₂ (0,05-0,1 г/л) в кислому середовищі (~10 мл/л HCl конц.) при pH≈3;

— основна операція мідніння порошків графітових волокон у водному розчині складу (в г/л): CuSO₄-15-50; тартрату Na-140-200; NaOH-150-220; Na₂CO₃-50-120, формаліну-15-50 мл/л.

Технологічний режим даної операції полягає в наступному. Спочатку готують тартратний комплекс міді, необхідний для забезпечення стійкості розчину іонів Cu²⁺, потім створюють лужне середовище розчину додаванням розчинів лужних агентів. При умові стабільності робочого розчину в нього вносять порошок для металізації, інтенсивно перемішують і при 15-20⁰С вносять порціями потрібну кількість формаліну. Після внесення всього формаліну перемішування продовжується на протязі трьох годин. Насамкінець реакційну масу відфільтровують, промивають водою до pH≈7, потім ацетоном і сушать.

Для боротьби з небажаними явищами пасивації поверхні мідних вуглецевих волокон за рахунок утворення в ході металізації плівки Cu₂O застосовують такі заходи:

1) на стадії мідніння:

— підтримування pH розчину на рівні 12,5;

— додержання температурного режиму (не вище 15-20⁰С);

— застосування стабілізуючих домішок, наприклад диетилдитіокарбамату натрію (5-10 мл/л);

— інтенсивне перемішування графітованих порошків в розчинах мідніння з барботуванням через розчини азоту (або іншого інертного газу).

2) на стадії фільтрування металізованих порошків :

— промивання їх на фільтрі (зразу ж після віджимання) водним розчином формаліну (або ронгаліту (5-7%), що містить NaOH (до pH=11,5-12), а потім водою і ацетоном

Стабільність розчину оцінюється за періодом індукції розкладу розчину після введення 1 мл розчину PdCl₂ (1г/л) в 50 мл розчину мідніння при 25⁰С.

На швидкість мідніння найбільше впливають концентрації Cu(II), домішок і лужність розчину. Стабільність залежить в основному від концентрації CH₂O і домішок. Концентрація формальдегіду може бути зменшена до 15-20 мл/л, при цьому швидкість мідніння знижується не на багато, а стабільність розчину помітно збільшується

Вплив типу лігандів міді (II)

Ліганди повинні задовольняти наступним вимогам:

— запобігати осаджуванню гідроксиду міді, утворюючи міцний комплекс з Cu (II) в лужному середовищі ($DP_{Cu(OH)_2} = 10^{-19}$), щоб концентрація [Cu²⁺] була не більше 10⁻¹⁵-10⁻¹⁷ моль/л при pH = 12-13;

— забезпечувати достатню стабільність розчину по відношенню до реакції відновлення міді в об'ємі розчину.

— не реагувати з формальдегідом (не можна, наприклад, застосовувати первинні і вторинні аміни);

— не гальмувати каталітичний процес відновлення металу, тобто не заважати кислотному окисленню CH₂O [2, 51, 53, 56, 60, 61, 69, 70]. Серед простих неорганічних лігандів немає жодного, який би задовільняв всі вказані умови. З простих органічних сполук достатньо міцні комплекси з міддю в лужному середовищі утворюють оксикислоти, багатоатомні спирти, аміни. Крім найбільш широко відомого тартрату, гліцерину і ЕДТА, запропоновані в якості основного ліганда лактат, цитрат, глюконат, глюколят, триетаноламін і більш складні третинні аміни та оксаліни, наприклад тетраоксипропіл-етиленадіамін (квадрол), стиленадіамін-ацетати (типу ЕДТА), алканоламіно-ацетати, пітроло-триацетат, циклогексан-діамінотетраацетат (ЦДТА) [2,70,71;73;76;78].

Запропоновані різні суміші лігандів. Вказується, що додавання невеликої кількості оксаміну, наприклад триоксиетиламіну в суміші з полімером (ефіром целюлози) до тартратного розчину збільшує швидкість відновлення міді. Аналогічно діє добавка суміші ЕДТА з триетаноламіном (ТЕА) в розчині Собестра [2;57;58;59].

Запропоновано використовувати в якості ліганда сахарозу, глюкозу, сахарин і інші моно- або олігосахариди, причому мінімальний їх вміст складає лише 0,3-0,4 від вмісту міді (II) [61;66;68;72;73].

Мінімальний загальний вміст тартрату в розчині мідіння повинен відповідати відношенню $[T]:[Cu(II)] > 2$; збільшення цього відношення до 3 дещо знижує швидкість мідіння, але підвищує стабільність розчину (оптимальним є відношення $[T]:[Cu(II)] = 3$).

Збільшення $[CH_2O]$ порівняно мало впливає на швидкість відновлення міді, так як порядок реакції по CH_2O завжди менший від одиниці [2;56;57;69;71].

Більш сильний вплив на швидкість мідіння створює зміна концентрації $Cu(II)$ в розчині. Порядок реакції по $Cu(II)$ залежить від її концентрації і лежить в інтервалі 0,3-0,6 [2;57;58;71]. Швидкість осадження міді збільшується при збільшенні рН розчину, порядок реакції по іонам OH^- в інтервалі рН 12-13 дорівнює 0,25-0,3.

Порівняльна оцінка лігандів: від природи ліганда залежить перш за все шореткість покриттів. Визначення площі поверхні покриття шляхом осадження моношару Cu_2O , а також дані вимірювань ємності подвійного шару показують, що найбільш гладкі покриття отримують в тартратних розчинах. Значення істинної швидкості мідіння в розчинах, що містять тартрат, ЕДТА і ТЕА, відрізняються менше, ніж величина швидкості, яку спостерігають. При цьому в трилонових розчинах істинна швидкість, як правило, є нижчою, ніж в тартратних, отже, прискорююча дія ЕДТА пов'язана в основному з збільшенням шореткості покриття [2;57;69;71].

Швидкість осадження міді зростає при збільшенні рН розчину. Порядок реакції по іонам OH^- в інтервалі рН 12-13 дорівнює 0,25-0,3.

В літературі приведені [53;57;56;58;59] екстремальні залежності швидкості мідіння від рН з максимумом швидкості біля рН=13.

Зниження швидкості мідіння при підвищенні рН вище 13 спостерігається лише в присутності значних концентрацій солей (>0,2 моль/л) тартрату або нейтральних солей в розчині і, обумовлене високою іонною силою розчину.

На 1 моль відновленої міді витрачається 4-6 моль CH_2O замість 2 моль згідно стехіометрії рівняння. Питома витрата CH_2O збільшується при підвищенні температури розчину і зменшенні відношення площі

каталітичної поверхні до об'єму розчину. В цих умовах реакція Каниццаро відбувається порівняно інтенсивно і в ній витрачається навіть більше CH_2O , ніж в основній каталітичній реакції.

З точки зору витрат формальдегіду і іонів міді, найбільш раціональними слід рахувати розчини, що містять 3-6 моль CH_2O на 1 моль іонів міді, наприклад розчин №1, в якому $[CH_2O]/[Cu(II)] = 6$.

Зміна рН в процесі мідіння залежить як від витрат OH^- -іона, так і від буферної ємності розчину, яка дещо підвищується із збільшенням концентрації CH_2O як слабкої кислоти. Значна зміна рН спостерігається лише при невисоких початкових значеннях рН. Наприклад, в умовах дослідів початкове значення рН розчину, рівне 12,2, зменшується до 10,3 після відновлення половини іонів міді, а при вихідному рН=12,8 після практично повного осадження міді рН знижується до 12,4.

Із збільшенням температури швидкість реакції мідіння зростає, хоча більшість розчинів мідіння використовують при кімнатній температурі. При мідінні в розчині Вейна при відсутності $Ni(II)$ ефективна енергія активації E_a дорівнює приблизно 30 кДж/моль (20-40°C) (можливі значення 30-50 кДж/моль) [2;52].

В деяких випадках в ході мідіння поверхня міді втрачає свої каталітичні властивості, реакція відновлення зупиняється, тобто поверхня пасивується. При цьому змінюється забарвлення мідного шару, колір із характерного для міді переходить в зелений, темно-коричневий [2;3;54;61].

Пасивації міді в тартратних розчинах сприяють такі фактори.

- низьке значення рН розчину;
- контакт поверхні міді з киснем повітря,
- підвищення температури розчину.

Якщо з розчину видалити кисень за допомогою інертного газу, то мідь залишається активною. При 40°C пасивація настає і при більш високих рН. Пасивні плівки на міді легко відновлюються до міді формальдегідом в сильнолужному розчині, що містить, наприклад, 1,4 моль/л $NaOH$ і 0,3 моль/л CH_2O .

Відновлення пасивних плівок хімічним і електрохімічним способами показало, що вони складаються в основному з Cu_2O . Товщина плівок за декілька хвилин досягає 0,01-0,03 мкм. Встановлено, що Cu_2O утворюється при відновленні $Cu(II)$ з розчину, а не в результаті окислення поверхні.

Шар товщиною в 2-3 мкм утворюється при промиванні водою свіжеприготованої поверхні міді. Якщо таку поверхню знову внести в

розчин хімічного мідніння з досить високим рН, то цей тонкий шар Cu_2O відновлюється і процес мідніння відбувається нормально.

При низьких значеннях рН плівка Cu_2O може рости і поверхня буде залишатись пасивною. Таким же чином пояснюється складність хімічного мідніння поверхні міді, яка була тривалий час в контакті з повітрям і наявною товстою плівкою Cu_2O . Значно легше починається процес хімічного мідніння поверхні міді, вкритої CuO .

При міднінні високодисперсних графітованих матеріалів проблема утворення пасивуючої плівки Cu_2O набуває особливого значення в зв'язку з тим, що металічна мідь, що осаджена на активну поверхню високодисперсних графітованих волокон, маючи високу каталітичну активність, викликає екзотермічні окислювально-відновні реакції [5;6;12;13]. Так на стадії фільтрування оміднених графітованих порошкових матеріалів з розчинів мідніння спостерігається сильне розігрівання відфільтрованої маси, яке супроводиться потемнінням спочатку червоноуватої омідненої поверхні порошоків. Утворення темно-коричневої (або темно-зеленої) поверхневої плівки на омідненій поверхні порошоків закінчується на етапі промивання порошоків водою. Очевидно, каталітично активована графітовою поверхнею осаджена мідь викликає окисно-відновні реакції, які можна представити такими рівняннями.

Утворення темної плівки Cu_2O відбувається досить швидко і в розчині при сильному перемішуванні, а значить і при інтенсивній аерації киснем, в ході процесу хімічного мідніння, що веде до обмеження кількості металу на поверхні порошоків. Однак боротьба з цим негативним явищем нашою хімією на деякі труднощі технології мідніння, суть яких полягає в тому, що в ході мідніння водень, що інтенсивно виділяється, виштовхує легкі графітовані частинки з розчину і виникає необхідність постійно занурювати їх в розчин (так як мідніння відбувається при хорошому контакті твердих частинок з розчином мідніння) шляхом інтенсивного перемішування розчину.

Хімія і технологія мідніння графітованих порошоків волокон в розчинах з твердим відновником

Пропонують проводити мідніння графітованих порошоків волокон в сірчано-кислотному розчині сірчанокислої міді ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) за допомогою порошоків заліза або цинку, який вносять в розчин при інтенсивному

перемішуванні і температурі 15-20°C. При цьому має місце ряд хімічних і фізико-хімічних процесів, наприклад для заліза:



б) фізико-хімічна адсорбція на графітовій поверхні; в) відновлення іонів активним воднем на поверхні порошкоподібних матеріалів; г) відновлення іонів Cu^{2+} залізом.

Експериментально встановлено оптимальний склад розчину мідніння (в г/л) за допомогою заліза: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -100, H_2SO_4 конц.-50 (27,3 мл, $\rho=1,84$ г/см³), графітовані дисперсні волокна-20, Fe (порошок)-20.

При цьому не має потреби проводити попередню підготовку поверхні графітованих волокон, що металізуються. Готують літр розчину $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ і сірчаної кислоти, вносять дисперсні волокна, перемішують до утворення однорідної добре змочуваної маси, при 15-20°C і перемішуванні вносять необхідну кількість порошку заліза порціями на протязі 0,5 год. Потім перемішують ще на протязі 3-х год.

Потім металізовану масу відфільтровують і зразу ж після віджиму промивають на фільтрі водним розчином формаліну або ронгаліту (5-7%), що містить NaOH , до рН=12 в об'ємі 500-600 мл, потім водою до рН=7, і, на кінець, ацетоном (250 мл).

Необхідно відмітити очевидну простоту, економічність, доступність приведенної технології мідніння порівняно з раніше розглянутою формальдегідною:

- відсутність операцій попередньої підготовки поверхні матеріалів;
- відсутність дорогих хімікативів, перш за все комплексуютьовача (тартрагу, ЕДТА) і PdCl_2 ;
- простота технології і висока швидкість мідніння;
- стабільність результатів мідніння по якості покриття, а значить і можливість багаторазового використання розчину мідніння з попередніми добавками $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ і H_2SO_4 до потрібних концентрацій;
- висока результативність.

Однак дана технологія має один істотний недолік, обумовлений низькою швидкістю розчинення заліза в кислоті порівняно з швидкістю мідніння (відновлення іонів міді), що приводить до плакування частини порошка заліза міддю.

В результаті цього міднені графітовані порошки містять досить значні кількості залишкового заліза, покритого міддю (8-15%), що негативно впливає на антифрикційні властивості композиційних матеріалів, які містять такі міднені графітовані волокна. Для подолання

цього недоліку, пропонують замінити в даній технології порошок заліза на порошок цинку. Склад розчину для мідніння: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 50 г/л, H_2SO_4 (конц) - 25 мл/л, графітоване волокно - 20г/л, Zn (порошок)-16 г/л. В іншій технології залишається такою ж, як у випадку використання заліза. При цьому важливо відмітити що порошок цинку взаємодіє з іонами Cu^{2+} рівно так як і з H_2SO_4 настільки швидко і ефективно, що забезпечує деякі переваги, а саме:

- більш повне осадження міді;
- мінімальна кількість залишкового цинку в покритих міддю порцеланах (до 1%);
- можливість багатократного використання ванни мідніння, що має перевагу не тільки з точки зору економії хімічних реактивів, але й з точки зору активування процесу мідніння за цинковою технологією. У ванні міститься визначена концентрація іонів цинку, що забезпечує ініціювання процесу відновлення Cu(II) за рахунок виникнення електрохімічних пар Zn/Zn^{2+} і Cu/Cu^{2+} , враховуючи електрохімічний механізм мідніння в присутності твердого відновника.

Структура, властивості металізованих вуглецевографітових матеріалів

В літературі міститься мало даних про структуру мідних покриттів, отриманих хімічним шляхом [3;4;5;6;10;12]. Розмір кристалів міді дорівнює приблизно 80-130 мкм. Покриття мають досить високі внутрішні напруги ~ 180 МПа і твердість (за Віккерсом) ~ 2000 МПа. На відміну від електролітичних мідних покриттів внутрішні мікронапруги і твердість хімічних покриттів не зменшується з часом. Припускається, що це викликало присутність сторонніх речовин в кристалах міді.

При вивченні початкових стадій росту мідних покриттів встановлено [176;5;12;27;28;31;33], що на активованій паладієм поверхні ростуть тривимірні зародки міді, кристаліти розміром 2,5-5 нм сполучаються в агрегати (30-50 нм), які потім рекристалізуються в більші зерна. Структура покриттів в більшій мірі залежить від температури розчину і введених домішок. Покриття, що осаджені при кімнатній температурі в присутності домішок диетилдитіокарбамату натрію (ДТК), етилендіаміну і $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$ мають дрібнокристалічну будову (розмір блоків когерентного розсіювання біля 9,5 нм), і досить високі мікронапруги, тому ріст кристалів міді гальмується, очевидно, домішками, які попадають з розчину.

Покриття містить велику кількість дефектів пор різних розмірів, тріщин, середнє число пор в 1 см^3 складає $(5-7) \cdot 10^{16}$, серед них багато як мілких (5-70 нм), так і більших (1-2 мкм). Дефекти концентруються біля границь зерна, де містяться сторонні домішки.

Різниця структури крихких і пластичних осадів міді обумовлені тим, що крихкі покриття характеризуються наявністю тривимірних пор, сильними дефектами ґратки і високими внутрішніми напругами, а також несприятливою текстурою [28;31].

Пластичні покриття (відносно видовження при розриві вище 3%, кількість перегинів на 180° до розтріскування більше 3-5) отримують лише при підвищених температурах (більше 40°C) в присутності спеціальних домішок. При цьому пластичність, як правило, збільшується з підвищенням температури і з пониженням швидкості мідніння (гранична швидкість біля 5 мкм/год.) [2,3].

Малу пластичність хімічно осаджених мідних покриттів часто пов'язують з наявністю водню. Очевидно, саме водень викликає утворення пор, знайдених при вивченні структури покриттів. Границя міцності мідних покриттів товщиною в 20-30 мкм, осаджених при підвищених температурах, змінюється в досить широких межах 200-400 МПа [2, 35].

Питомий об'ємний опір мідних покриттів, отриманих при кімнатній температурі, значно перевищує опір чистої масивної міді ($\rho=1,7 \cdot 10^{-8}$ Ом·м). Осаджені при $50-70^\circ\text{C}$ із трилоного розчину пластичні мідні покриття мають питомий опір біля $(1,8-2,0) \cdot 10^{-8}$ Ом·м, тобто за електричною провідністю вони близькі до чистої блокової міді [27].

Умови мідніння і характер покриття

Різні умови мідніння обумовили неоднаковий характер покриття на частинках, що вилинуло і на насинну густину оміднених порошоків графітових волокон. Установлено три типи структур мідного покриття частинок, що зв'язані з способом і умовами металізації [31;66;70].

- дендритна;
- плівкова;
- крапельна.

Формування дендритних структур спостерігається в умовах як хімічного, так і термічного мідніння при низьких температурах. Структура покриття нерівноважна, пухка, кристаліти дрібні (< 1 мкм). Контактна поверхня з частинкою графіта в покриття більша [79;177;178]. В умовах термічного мідніння, яке виключає утворення порошку міді, отримується плівкове покриття, щільне і бугристе з великою контактною поверхнею

Напилений шар міді складається з рівноважних кристалітів розмірами ~ 1 мкм. Термічним напиленням, але при температурах вище 970 К отримана крапельна структура покриття [79;177]. Площа контакту його з поверхнею найменша, розміри крапель не перевищують 3 мкм. У цілому товщина покриття на частинках графітових волокон досягає 3-6 мкм.

Фізико-механічні властивості мідно-графітових композитів, виготовлених з металізованих порошків, залежать від структури металічного покриття. Покращення властивостей виробів спостерігається при використанні порошків з дендритною і плівковою структурою покриття, отриманих хімічним і термічним методами.

Хімічне свинцювання

Покриття вуглецевографітових матеріалів свинцем можливо здійснити тільки на попередньо вкритих міддю поверхнях. Таку металізацію проводять у дві стадії:

- а) хімічне міднення, реалізується за нікелевою технологією;
 - б) хімічне свинцювання, реалізується за відомою технологією:
- Технологія включає такі операції: 20 г попередньо мідненого порошка вуглецевографітових матеріалів суспендують у 500-800 мл льодяної оцтової кислоти і при інтенсивному перемішуванні, порціями доливають розчин, що містить 20-100 г ацетату свинцю в 100-350 мл льодяної оцтової кислоти. Потім при кімнатній температурі і при перемішуванні вносять порціями порошок цинку (10-60г) на протязі 30 хв., після чого перемішують ще 1,5-2 години, відфільтровують, промивають на фільтрі:
- спочатку льодяною оцтовою кислотою (200-350 мл);
 - потім лужним розчином формаліну (10 мл/л формаліну і 10 г/л NaOH);
 - ацетоном
- Сушать при 30-40°C.

Хімічне нікелювання

Нікелювання з розчинів, що містять гіпофосфіт

Цій темі присвячено багато робіт, в тому числі і оглядових [2;87;88; 89; 90; 91;93;96;98;99;101;102;105].

Склад розчинів в найбільш загальній формі (моль/л) :

Сіль нікелю	5-250 (частіше 50-200)
Гіпофосфіт	15-650 (частіше 100-300)

Буферні речовини, ліганди, для Ni (II), стабілізатори і інше.

Із солей нікелю частіше всього використовують хлорид або сульфат, а також ацетат, сульфонат, карбонат і інші.

Загальні закономірності

Гіпофосфіт відновлює іони нікелю при рН розчину від 3 і вище.

Відомо факти [83;84;100], що в сильно лужних розчинах гіпофосфіт використовується більш ефективно.

Гіпофосфіт також витрачається на утворення фосфору, який включається в нікелеве покриття.

Згідно останніми дослідженнями більш імовірною слід вважати реакцію з менш ефективним використанням гіпофосфіту, а для сильно лужних розчинів, коли нікель осаджується.

Практично в процесі нікелювання (рН=4-12) витрачається біля трьох моль гіпофосфіту на один моль відновленого нікелю (більше 4 г $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на 1 г покриття). Коефіцієнт використання гіпофосфіту, який враховує реакції утворення як нікелю, так і фосфору, для практичних розчинів нікелювання складає 70-90% (розрахунок на основі рівняння (1,2,3)). Інша частина гіпофосфіту каталітично розкладається на поверхні покриття.

На практиці використовують два типи розчинів хімічного нікелювання - кислі (рН 4-7) і лужні (рН 8-11).

Так як іони нікелю можуть утворювати з продуктом реакції - фосфітом малорозчинний при рН>4 фосфіт нікелю, який погіршує покриття і ускладнює процес, то в розчини нікелювання часто вводять ліганди, з якими іони нікелю утворюють досить міцні комплекси, залишаючись в розчині і при більших рН і концентраціях фосфіту. Це особливо важливо при багаторазовому використанні розчину з його коректуванням, коли фосфіт в розчині накопичується. В якості донорів лігандів іонів нікелю в кислих розчинах рекомендовано застосовувати кислоти (або їх солі): молочну, амінооцтову, лимонну, гліколеву суміш цитрату і солі амонію, розчини з сульфонатом, пірофосфатом, етилендіаміном. Ліганди одночасно можуть мати буферні властивості.

Добавки органічних сполук - буферні речовини і ліганди чинять значний вплив на швидкість відновлення нікелю, тому їх інколи називають прискорювачами. Для багатьох з них характерна залежність швидкості нікелювання від концентрації добавки, що проходить через максимум.

В лужних розчинах нікелювання ліганди іонів нікелю (II) запобігають випаданню його гідроксиду і фосфіту.

Швидкість осадження нікелю залежить від концентрації компонентів розчину, значення рН, температури і ступеня завантаження ванни.

При підвищенні температури швидкість відновлення нікелю зростає майже експоненціально (звичайно при 60-90°C), швидкість при температурі вище 90°C може досягати 20-30 мкм/год.

При тривалому використанні розчинів для забезпечення надійності їх роботи часто вводять стабілізуючі добавки (найчастіше сполуки свинцю в концентрації 1-5 мл/л). Крім того використовують для цих цілей K_2CrO_4 , солі As, Sb, Bi, Sn, різні тіосполуки ($S_2O_3^{2-}$, тіосорбіну, диетилдитіокарбамат, ксантати), ціаніди, нітросполуки, марганцевий ангідрид, кисень, нітрид і інші [2;89;90;91;96;102].

Найбільш вживані розчини нікелювання

Відомий розчин для попереднього нікелювання, яке проводиться перед внесенням в основну ванну нікелювання з метою запобігання забруднення основного розчину паладієм (при кімнатній температурі, в г/л [2, 106]):

$Ni(H_2PO_2)_2 \cdot H_2O$	27	$(NH_4)_2SO_4$	2,6
CH_3COONa	5	H_3BO_3	1,2

pH=5,5-6, швидкість осадження нікелю приблизно дорівнює 1 мкм/год.

Найбільш прості лужні розчини для нікелювання при кімнатній температурі містять аміак в якості ліганда Ni(II) і буферної речовини; при pH=8-8,5 швидкість нікелювання досягає максимуму. Зниження швидкості при більш високих pH пов'язане з труднощами відновлення комплексів $Ni(NH_3)_n^{2+}$ при збільшенні pH, а також з гальмуючою дією NH_3 на окислення гіпофосфату [2;87-101;105].

Запропоновані розчини нікелювання з використанням в якості відновника таких речовин, як гідразин, борогідрид і його похідні, аміноборани (наприклад, ДМАБ - диметиламіноборан) [2;89;90;91;96;102].

Нікелеві покриття при відновленні гідрaziном отримують в лужних розчинах, що містять тарtrat, моноетиламін і інші ліганди нікелю (II) при температурі вище 60°C [98, 102].

Способи нікелювання з використанням борогідрида і його похідних, наприклад нібодуру, за технологічними показниками і властивостями покриттів можуть конкурувати з нікелюванням за допомогою гіпофосфіту [2;84;106].

При цьому утворюються Ni-B – покриття з швидкістю осадження до 10 мкм/год. при температурі 90-95°C.

При використанні розчинних в воді аміноборанів, наприклад диметиламіноборану (ДМАБ, диметилборазану $(CH_3)_2NHBH_3$), піридиноборану $(C_6H_5NBH_3)$, ізопропіламіноборану $(C_3H_7)_2NHBH_3$, в склад розчину крім солі нікелю (II) вводять буферні речовини, донори лігандів (аміни, кислоти), стабілізатори (солі свинцю, сполуки сірки), змочувачі.

Запропоновані також методи хімічного нікелювання з використанням ультразвуку, ультрафіолетового випромінювання визначеної потужності.

Хімічне нікелювання вуглецевографітових матеріалів

На практиці використовують два типи розчинів хімічного нікелювання: кислі (при pH=4-6) і лужні (при pH=8-11).

Експериментально встановлено, що лужні розчини найбільш придатні для покриття діелектриків. При цьому підготовка поверхні тут відіграє, як і при міднінні, важливу роль. Запропоновано така підготовка поверхні (в розрахунку на 10 г порошкового матеріалу):

—знежирення в лужному розчині (30% NaOH) - 500 мл на протязі 10-15 хв.;

—хімічне розтравлення поверхні сумішшю H_2SO_4 і плавикової кислоти (300 мл 80% H_2SO_4 і 150 мл 40% HF) на протязі 5-10 хв.;

—сенсibiliзація в розчині гіпофосфату натрію (150 г/л) при 90°C на протязі 5-10 хв.

Кожна операція закінчується фільтруванням і промиванням матеріалу на фільтрі. Далі слідує операція нікелювання в лужній ванні наступного складу (в г/л):

$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	30(15-50)
Винна кислота	35(20-60)
NaH_2PO_2	35(20-60)
NH_4Cl	30(15-50)
$NH_4OH(25\%)$	до pH=8,5-9
Алілчен	15-20 мл

У приготований водний розчин, що містить $NiCl_2$, винну кислоту та NH_4Cl , вносять 20 г порошкового матеріалу із свіжопідготованою поверхнею і при перемішуванні приливають розчин NaH_2PO_2 , нагрівають, вносять алілчен і при 35-40°C вводять NH_4OH , підтримуючи pH=8,5-9.

Температуру підтримують в межах 35-40°C. Аміак забезпечує буферність розчину, необхідну для досягнення відносно високої і

постійної швидкості нікелювання (2,5 мкм/год). Тривалість нікелювання 3 год. при густині завантаження 2 дм²/л (20 г порошку на 1 л розчину) і при інтенсивному перемішуванні.

В лужних розчинах (рН=8-9) нікелеве покриття містить 3-7% фосфору у вигляді пересиченого твердого розчину фосфору в нікелі. Потім порошок, покритий стопом Ni-P, відфільтровують, промивають водою, а потім ацетоном. Сушать при 40-60°C.

Хімічне осадження покриття стопами і композиційні хімічні покриття (КХП)

Поряд з покриттями з відносно чистих металів, хімічним шляхом можна отримати і покриття стопами. Осадження стопів, що містять як декілька металів, так і неметалічні елементи, становить інтерес внаслідок можливості змінювати в широких межах такі властивості покриттів, як твердість, електричну провідність, магнітність і т. п. При отриманні таких покриттів основний метал, очевидно, повинен осаджуватися автокаталітично. Вміст у стопах металів, що спроможні до автокаталітичного відновлення, може змінюватися в інтервалі від 0 до 100% (наприклад, стопи нікелю з кобальтом).

Якщо метал не здатний до автокаталітичного відновлення і не являється каталітичною орутою (інгібітором), то він може бути осаджений на поверхню простішим шляхом - електрохімічно, якщо електрохімічний потенціал поверхні основного металу має достатньо від'ємне значення. Прикладами таких стопів, що містять каталітично інертні метали (Cd, Pb, Re), можуть бути стопи Cu-Cd, Cu-Pb, Ni-Re-P, Ni-Re-B [2;111].

Якщо іони металу взагалі відновлюються важко, то його вміст в стопі не досягає великих значень, наприклад, важко отримати стопи з такими активними металами як Mn, Cr [161;162;163].

Хімічним шляхом можна осадити дисперсійні або композиційні покриття, тобто металічні покриття з включеннями твердих частинок інших матеріалів. Так при нікелюванні або міднінні в покриття можуть бути включені різноманітні інертні речовини - каолін, тальк, графіт, алмази, різні оксиди, карбіди, бориди, політетрафторетилен, MoS₂ і інші [161, 107, 108, 109].

Дисперсійні покриття на основі Ni-P, що містять до 20% карбідів бора або кремнію, мають високу твердість і зносостійкість, яка досягає або перевищує зносостійкість твердих хромових покриттів [109,110;111]. Введення в нікелеві покриття частинок фторопластів дозволяє зменшити

коефіцієнт тертя в 3-4 рази. Вводячи в нікелеві і мідні покриття металічні частинки (Cr, Mo, W, Ti), при наступній термообробці отримують певного роду стопи.

Електрохімічний метод металізації

До металізації ВВ (як і до металізації діелектриків взагалі) електрохімічний метод практично не застосовують як самостійний процес. Цей метод використовують, звичайно, в сполученні з попередньо здійсненою хімічною металізацією:

— осадження первинного металічного покриття на попередньо підготовлену поверхню;

— нарощування металічного покриття електрохімічним методом [2;30;49;77;168, 170].

Така технологія обумовлена тим що при електрохімічному осадженні металів на волокна, діаметр яких на порядок вищий від діаметра ВВ, осаджуваний метал не може заповнити простір між волокнами, які дотикаються одне з одним, що викликає утворення загальної неоднорідності композицій (на основі металізованих ВВ) у поперечному напрямку при її формуванні методом гарячого пресування (тобто зниження стійкості до деформації зсуву) і до істотного зниження міцності [30;69;71;77;78;79;80;112;113;115;116].

Переваги цієї технології полягають у наступному:

— хімічна металізація забезпечує високу розсіювальну здатність і відносну простоту реалізації процесу; розсіювальна здатність характеризує розподіл металу на волокнах в усьому об'ємі жмута і забезпечує рівномірність осадження металу на елементарні волокна;

— осадження покриття на ВВ проводять при температурі нижче 100°C, найчастіше при 20-30°C;

— осадження металопокриття при електролітичному нарощуванні шару відбувається рівномірно, з хорошою адгезією шарів; На цьому етапі, який передують гарячому пресуванню, отримують металографітові (або метало-вуглеволокнисті) жмути з розрахунковою об'ємною часткою волокна 20-50 об %.

Модернізації електрохімічного методу осадження металів (найчастіше мідніння і нікелювання) присвячено багато публікацій, що свідчить про великий інтерес до даної проблеми (включаючи і оглядові публікації [112-115].

Вивчена кінетика електроосадження Cu, Ni і інших металів [117;118; 119;], нанесення покриття Cu по поверхні попередньо осадженого хімічним методом нікелю [12;72;172], описано застосування імпульсного струму при електроосадженні Cu, Ni [115;118;119;120;121;122;123], органічних сполук в електролітах нікелювання, селеносечовики, 1,4-бутиндіолу і інших [124]. Але основним напрямком в дослідженнях електролітичних покриттів являється отримання композиційних електрохімічних покриттів і стопів. Наприклад, запропоновані електроліти для осадження:

- мідних покриттів з диспергованим графітом [59;161-166,168];
- металів з використанням проточних тривимірних пористих електродів з ВВ [130, 133, 140];
- міді разом з Al_2O_3 [156];
- металів і диспергованих в електролітах частинок під дією магнітного поля [149, 158, 176];
- нікелю під дією УФ випромінювання [92];
- кобальт- Cr_2O_3 [168;169];
- метал-графіт [161-168], благородний метал-графіт [168, 169];
- Ni-Пк і Cu-Пк разом з Cr_2O_3 і CrВ [136, 137-84];
- Ni-ПГФЕ [149].

Челика зацікавленість до електрохімічних методів проявляється в аспекті отримання покриттів із стопів. Наприклад, запропоновані електроліти, які забезпечують отримання покриттів із:

- стопу Ni-Pb-P [142;148], при основі Ni [142, 146;147;163],
- стопу Ni-Cr на вуглецеві підкладки [145;150];
- стопу Ni-Cr з водно-ДМФА електролітів [134;145;151];
- стопу Cu-Zn [152;153],
- стопу Ni-Cu [147;154], Ni-P-Cu [154;155;156;163];
- стопу Sn-Co [144], Ni-Mo [160], Ni-V [162],
- стопів Ni-Si, Co-Si, Cu-Si [157;159;164], Ni-W [158;165],
- стопу Fe-P з графітом [166].

Досліджено також процес отримання двошарових покриттів металами, яке може відбуватися в двох варіантах: два шари металу отримують хімічною металізацією або перший – хімічною, а другий – електрохімічною металізацією [30;77]. Такі двошарові покриття наносять так, що після отримання першого шару Me-Пк, ВВ нагрівають в чертній атмосфері до температури утворення карбиду металу. Тривалість процесу регулюється так, що карбідизується тільки частина металізованої поверхні ВВ. Потім осаджують другий шар цього ж або іншого металу, після чого

нагрівають металізовані ВВ до температури реалізації дифузійного зв'язку між шарами металів (нижче температури утворення карбідів).

Для покращення умов проникнення електроліту до дуже розвинутої поверхні ВВ процес електрохімічного осадження проводять при таких параметрах, при яких водень що виділяється, розпушує пучки волокон, збільшуючи поверхню і відновлюючи при цьому поверхневі кисневі комплекси [128;130;133;140;163;171]. З цією метою процес осадження активують перемішуванням, ультразвуком [174;175], застосуванням імпульсного струму [120;176], або направляють потік електроліту з двох протилежних боків по відношенню до вуглецевої поверхні [176].

Досліджено процес нанесення покриття металу на неперервні ВВ шляхом протягування волокон через ванну з електролітом з швидкістю від 0,4 м/хв до 50 м /год [140]. На рівномірність розподілу покриття на ВВ має вплив сукупність факторів [170;172]: сила струму, тривалість процесу, швидкість проходження ВВ через електроліт, особливості струмопідводу і струмовідводу та інші.

Тривалість процесу і сила струму також визначають товщину і властивості покриття міддю або оловом співосаджених з диспергованими частинками графіту [59;116;161;164]. Рівномірний розподіл струму по довжині ВВ забезпечує деяку визначену товщину і якість покриття. Цей процес реалізується, якщо анодом і катодом слугують самі ВВ, у вигляді петель довжиною 70 см, занурені в електроліт на відстані 2-6 см один від одного [113;140].

Співосадження твердих мастил разом з металами на вуглецеві підкладки має метою надати і покращити протизносостійкі і антифрикційні властивості композиційних матеріалів. Для електроосадження твердих мастил (графіта, MoS_2 , BN, Pb) на підкладки, їх попередньо агрегують з більш важкими речовинами (оксидами металів, SiC, силікати металів і інші) [161;168].

Висновки

1. Розглянуто методи металізації ВВ, описано особливості первинної обробки, підбір розчинів, технологія, переваги і недоліки кожного способу. Запропоновано деякі нововведення, які дозволяють значно зменшити витрати на металізацію волокон і отримати волокна вкриті шаром, або декількома шарами металу хорошої якості.

2. Використання вуглецевих міднених волокон в якості наповнювача композиційних матеріалів на основі полімерів дозволяє створити нові

матеріали різного призначення, які володіють комплексом цінних властивостей.

3. У композиційних матеріалах на основі вуглецевого волокна і металічної матриці вдало поєднуються властивості металів і вуглецевих волоконистих матеріалів. Застосування вуглецевих волокон в композиційних матеріалах дозволяє істотно підвищити теплостійкість, стійкість до теплових навантажень, зменшити повзучість матеріалів і інше. Найбільший інтерес представляє армування металів вуглецевими волокнами для отримання композиційних матеріалів на основі металічної матриці з низькою густиною, високою межею міцності і високим модулем пружності.

4. Комбінуючи об'ємний склад компонентів, можна отримати композиційні матеріали з потрібними значеннями міцності, жаростійкості, модуля пружності, абразивної стійкості, а також створювати композиції з необхідними магнітними, діелектричними, радіопоглинаючими і іншими спеціальними властивостями.

5. Для отримання металізованих вуглецевих волокон з певними властивостями, треба враховувати ряд факторів: сумісність волокон з металами, змочуваність, теплостійкість, корозійну стійкість, механічну міцність, коефіцієнти лінійного теплового розширення волокна і металічного покриття.

1. Кендал Е.Г. Композиционные материалы с металлической матрицей, армированной высокопрочными и высокомодульными углеродными волокнами // Композиционные материалы с металлической матрицей /Под ред. К.Крейдера. - М.: Машиностроение -1978. -т.4. - С.338.
2. Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация пластмас. Л.:Химия.-1985.- С.5.
3. Левит Р. М. Электропроводящие химические волокна.М.:Химия.-1986.
4. Chou T.W., Kelly A., Okuea A. Армированные волокнами композиты с металлической матрицей. Composites,-1985.-№3.-с.187-206.-С.187-206.
5. Новые сверхтвердые материалы и прогрессивные технологии их применения // Тез.докл. Всесоюз. конф., Канев - сент. 1985. - К. - 1985. - С.238.
6. Европейская конференция по композиционным материалам // Journels surfeennes des composites, Paris, 4-5 mars,1986. Composites.-1986.-V.25.-№5.-с.63-73.
7. Кіеche Е. Электропроводные композиты. Plast. Techn. 1985.-№12.-С.77-81.

8. Ebneith H. Композиты, армированные металлизированными никелем арамидными, стеклянными и графитовыми волокнами с повышенной механической прочностью.// Kunststoffe.-1986.-Т.76.-№3.- с.258
9. Наполнители и армирующие материалы.// Plast Compound 1984-1985. - С.7.
10. Chowdury Ia. Пост производства композиционных материалов с новыми видами волокон. // Chem. Eng. USA. - 1984.-С.91.
11. Beetr С.Р., Smitt R.I. Углеродное волокно с гальваническим покрытием. // SAMPE Journal.-1983.С.- 19.
12. Brodd R.I. Задачи в области исследования углеродных материалов // Proc. Workshop Electrochem Carbon, cleveland, Ohio. Aug 17-19, 1983. Pemnington N.I.-1984-С.608.
13. Oyama N. Химически модифицированные электроды. Способы изготовления и использования // Дэнки кагаку оебу коге буцури кагаку, Inform. Mater /Energy Theori hife.-1985. - № 9/С.53.
14. Коваленко В.С. Взаимодействие атомов меди с пирографитовым электродом. // Электрохимия. -1986. - № 3С.22.
15. Davis L.W. Bradstreed S. Metaland Ceramic Matrix Composites Cahners, Boston, Massachusetts.-1986.-С.10.
16. Kelly A., Davies G. Met.Rev. 10.37.- 1965.
17. Lynch С., Kershaw I. (1972). "Metal-Matrix Compostees". CRC Press, Cleveland, Ohio.
18. Morse В.К. (1966). Упрочнения металлическая матрица на основе графитовых волокон (Постановка и обсуждение проблемы). AFMI.-TR-66-347. Air Forse Mater. Lab. Wrigld-Patterson AFB, - Ogio.
19. Munson R. (1967). Carbon, №6. - Р. 471.
20. Найдич Ю.В., Колисниченко Г.А. // Порошковая металлургия СССР.- 1961 - № 1, № 6.
21. Найдич Ю.В., Колисниченко Г.А. // Порошковая металлургия СССР.- 1963.- Т.1.-С.49.
22. Sara R.V. Пат США 3474900 (1969) Пат. США 3553820 (1971).
23. Найдич Ю.В., Колисниченко Г.А. // Порошковая металлургия СССР.- 1964.- Т.2.-С.97.
24. Rashid M., Wirkus С. (1972). Ceram. Bull. 51(11), P.- 836.
25. Тезисы III Всесоюзн. конф. по композиц. материалам // Ин-т металлургии им.Байкова.-М.:1974.С.11.
26. Bacher A.A. Mater. Sci.a.Eng.-1975, V.-17.-P.177.
27. Lee W.D. Электрохимическое и магнитное сопротивление углерод-графитовых волокон в условиях интеркаляции азотной кислоты и пента-фторида мышьяка // Carbon, 1985 V.-23.-№ 6 -С.731.

28. Каверов А.Т., Ермилов Н.К. и др. Влияние активирующей обработки на свойства углеродных волокон и пластиков на их основе. // Конструкционные материалы на основе углерода. Сб.научн.тр.М.:Металлургия.-1978 С.108.
29. А.с. 426692 СССР. Лопатто Ю.С., Харимова Д.К., Хроменков Л.Г. Способ электрохимического травления углеграфитовых материалов.-1975.
30. А.с. 489585 СССР. Кузьмин А.И. Способ изготовления композиционных материалов на основе меди и углеродных волокон. 1976.
31. Кузьмин А.М., Козлов А.И. Получение и некоторые физико-механические свойства волокнистой композиции метал-углеродные волокна // Физ. и хим. обр. материалов.-1975.- № 5.С.101.
32. Казначей Б.Я. Подготовка непроводников к нанесению металлических покрытий // Нанесение металлопокрытий на неметаллические материалы химическими и электрохимическими методами. Сб.научн.тр / МДНТП им.Ф.Э.Дзержинского.-1970.
33. Фирсова Т.Д. и др. Модифицированные поверхности металлизированных углеродных волокон при повышенных температурах // Физическая химия конденсированных фаз, сверхтвердых материалов и их границ раздела.-Киев.:Наукова думка.-1975.-С.129.
34. Rocher I.P., Quenisset I.M., Naslaen R. Процесс отливки композиционных материалов на основе алюминия с углеродными волокнами (или на основе Sic). J.Mater. Sci. Lett. 1984.V.- 4.№ 12.- С.1527.
35. Baha O.P., Mathur R.B., Dhami T.L. Влияние поверхностной обработки на свойства углеродных волокон // Polym. Eng. And Sci 1984.-V.-24.-№ 7.-С.455.
36. Головчанская Р.Г. Химическая и электрохимическая металлизация диэлектриков // Труды МХТИ им. Д.И.Менделеева.-1981.- № 17.-С. 77.
37. Grunwald I.I. Изучение процесса активации перед химическим меднением методом оже-спектроскопии // Plan and surfo cefinish.-1981. № 68ю-№ 10.-С.71.
38. Заявки 60-36668, 60-36669, 60-36670, 60-36671, 60-36672, 60-36673, 60-36674, 60-36675. Японии. Мацудзаки Исао и др. Активирование перед химическим меднением.
39. Пат. 226019 ГДР Gasemaun R. Способ лазерно-активированного химического осаждения металлических покрытий.-1985.

40. Заявка 3337856 ФРГ. Giesecke M., Bayer A.G. Способ активирования основы перед химической металлизацией.-1985.
41. А.с. 1206348 СССР. Кучеренко А.В. и др. Способ подготовки пластмассовой поверхности под гальваническое покрытие.-1986.-Б.И. № 3.-1986.
42. Заявка 60-141875 Японии. Такахаси Цумоту и др. Сенсibiliзирующий раствор для химической металлизации.-1985.
43. Заявка 60-141876 Японии. Такахаси Цумоту и др. Метод и раствор для активации поверхности перед химической металлизацией.-1985.
44. Заявка 60-141874 Японии. Мацудзаки Исао и др. Метод активации перед химической металлизацией.-1985.
45. Заявка 60-155681 Японии. Ямамото Хироси, Камитами Тосидзи. Сенсibiliзация пластмасс перед химической металлизацией.-1985
46. Заявка 60-208495 Японии. Тадакоси Мицуаки, Иосиката Ясуюки. Подготовка углеродистых материалов под гальванические покрытия.-1985.
47. А.с. 1161590 СССР. Степанова Л.И. и др. Раствор для активирования диэлектриков перед химической металлизацией.-Б.И. № 22.-1985.
48. Korshavina V.V. и др. Соотношение между адгезией медных покрытий и характером анодного поведения стали в комплексных нецианистых растворах меднения // Int. Soc. Electrochem 37, Meet, Vilnius, Aug 24-31, 1986, Extend. Abstr Vol 2, S 1. Soa 151-153.
49. Гальванопластика в промышленности. Материалы семинара.- М.:Дом научн.техн.проп.-1985.-С.148.
50. Penry I. Химическое нанесение покрытий. Часть 1. Введение и вопросы предварительной обработки поверхности // Metal Finish.-1984.-32.- № 9.-С.93.
51. А.с. 834233 СССР. Лакиза В.В. Золотарева Т.К., Коровина Т.И., Вайкуле К.В. Раствор химического меднения.-1981.
52. А.с. 846594 СССР. Тьльников В.И., Лисовая В.А., Китаев Г.А. Водный раствор для химического осаждения неорганических покрытий на основе меди.-1981.
53. Sajkowski D.I. Ингибирование процесса химического осаждения меди адсорбцией лиганд // Electrochem. Soc.- 1981.- № 8.-128.-С.358.
54. Никитин Ю.С. Химическое осаждение металлов и сплавов. Сообщ. 25. Изучение физ-хим. свойств химически осажденной меди (Уральский лесотехн. ин-т), Свердловск.- 1981.- 9с. (Рук. деп. В ОНИИТЭХим, г.Черкассы, 10 авг. 1981 г., № 748 ХП-Д81).
55. Пат. 56-504 (1981) Япония. Ойда Масахиро и др. Раствор химического меднения.-1981.

56. Пиршина Л.А., Литовченко К.И. и др. Кислотность приэлектродного слоя раствора при химическом восстановления Cu (II) в трилонатных растворах // Укр.хим.ж.-1985.-Т.51.-№ 9.-С.959.
57. Кузнецов В.Н. Электрохимический механизм автокаталитического восстановления меди формальдегидом // Электрохимия.-1986.-Т.22.-№ 4.-С.546.
58. Beck T.R. Кинетика и массоперенос при химическом меднении // Abstr. Polarizat. Meas. Contr. Metal Deposit. Amsterdam e a 1984 -С.158.
59. Павленко В.И., Ясь Д.С. Исследование процесса меднения пористок графита при производстве меднографитовых материалов // Порошковая металлургия.-1976.-№ 2.-С.9.
60. Заявка № 60-2673 (1985) Японии. Раствор химического меднения.-1985.
61. Nadala H. Влияние добавок и растворенного кислорода на химическое осаждение меди // Киндзюку Хемен гидзюцу. J.Metal Finish Soc.Jap 1985.-Т.36.№ 6.-С.230.
62. Заявка № 59-219456 Японии. Араки Кен. Регулирование pH раствора химического меднения.-1984.
63. Заявка № 60-33358 Японии. Накасо Акиси. Химическое осаждение меди.-1985.
64. Пат. 4539044 США. Abu Moustaba M, Valayit S., Shipley Co Химическое меднение.-1985.
65. Blurton Keith F. Высококачественная медь, осажденная из растворов химического меднения // Plat and Surface Finish.- 1986.-73.-№ 1.-С.52
66. Mizumoto S. и др. Механические свойства и прочность медных пленок, осажденных из растворов химического меднения, содержащих глицин и гексацианоферрат (II) // Киндзюку Хемен гидзюцу, J.Metal Finish Soc Jap.-1986.-Т.37.-№ 3.-С.121.
67. Заявка № 60-149784 Японии. Акабоси Харуо. Раствор химического меднения.-1985.
68. Юдина Т.Ф., Пятячкова Т.В. Получение медных покрытий на диэлектриках методами химической и электрохимической металлизации // Int. Soc.Electrochem 37 Meet, Vilnius, Aug.24-31,1986, Extend. Abstr. V.2 -P 310.
69. Пат. 4581256 США. Sommer W.R. Состав и способ химического нанесения покрытий.-1986.
70. Vaskelis A. Электрохимическая интерпретация процессов химического осаждения металлов. Достижения и проблемы. Int. Soc. Electrochem 37 Meet, Vilnius, Aug 24-31,1986, Extend. Abstr. Vol.1", S1, s.a. 193.

71. Заявка № 60-218480 Японии. Мураками Кандзи и др. Раствор химического меднения.-1985;
72. Заявка № 59-16960 Японии. Муракамн Кандзи и др. Раствор химического меднения.-1985
73. Заявка № 58-144465 Японии. Яманой Киеси. Раствор химического меднения.-1983
74. Заявка № 59-20461 Японии. Сото Такао, Мицуи Синьити. Раствор химического меднения.-1984.
75. Ненгі І. Химическое меднение // Metal Finish.-1984.-Т.82.-№ 11.- С.47.
76. Кузьмин А.М., Дубинин Г.Н. Осаждение меди на углеродные волокна // Сб.научн.тр. Защитные покрытия на металлах. Киев. Наукова думка - 1974.- С.75.
77. Вишенков С.А. Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий. М.:Машиностроение.-1975.С.322.
78. Paunovic V., Stack C. Рост осадок меди при химическом восстановлении на монокристаллической и поликристаллической медной основе. Proc Symp.Electrocrygt, Hollywood, Fla. Oct. 1980, Ponnington I.-1981.-С.205.
79. Кобец Л.И., Петров Ю.Н. Свойства металлизированных углеродных волокон и армированных ими пластиков // Авиационные материалы, вып.2, ОНТИ ВИАМ.-1977.-С.88.
80. Городынский А.В. Механизм влияния ацетат-иона на кинетику бестокового восстановления никеля // Укр.хим.ж. 1984 -Т.49.- № 2.- С.141.
81. Ягубец А.Н. Кристаллизация легированных бром-никелевых покрытий на графите // Электронная обработка материалов -1973 -№ 6.-С.60.
82. Ягубец А.Н., Бабанова Ж.И. Исследование некоторых кинетических параметров раствора для химического никелирования графита. // Тез.докл.совещ."Новая технология гальванических покрытий".-Киров.- 1974.-С.25-26.
83. Демидова А.И., Иванова В.В. Химическое никелирование углеродистых материалов // Труды ВНИИ и проектно-технолог.ин-та электроугольных изделий. М.:Энергия.-1975.-Т.3.-С.199.
84. Бузинова В.П., Бабканова Ж.И., Ягубец А.Н. Влияние условий предварительной обработки графитовой поверхности на процесс химического никелирования // Изв. АН Молд.ССР. Сер. физ.-техн. и мат.наук.-1976.-№ 2.-С.64-67.
85. Новикова М.В., Голозубанская Р.Г. и др. Исследование микрораспределения металла при химическом осаждении сплава Ni-P // Электрохимия.-1983.-19.-№ 7.-С.960.

86. А.с. 260351 СССР. Фридман Е.С., Вебер А.В. и др. Способ химического никелирования.-1976.
87. Саранов Е.И. Химическое никелирование при комнатной температуре. // Защита металлов.-1975.-Т.11.- № 3.-С.367.
88. Заявка 60-2671 Японии Хомма Норитоси. Раствор химического никелирования.-1985.
89. А.с. 1180404 СССР. Пинчук Я.М. Кислый раствор для химического никелирования.-1985.
90. Заявка 59-226170 Японии Хомма Норисити. Раствор для химического никелирования.-1984; Заявка 59-232261 Японии Стабилизация раствора химического никелирования.-1984.
91. Makamichi Ichiro Влияние УФ-облучения на электрохимическое и химическое осаждение никеля. // Jap. I.Appl.Phys. 1985.-Т.2.- № 9.- С.679.
92. Bielinski I. Некоторые вопросы химического никелирования. // Pt.nauk.Pwarsz.Chem.-1985 - № 34.-С.9.
93. Anke W., Kleinz H. Химическое никелирование и твердое хромирование // Vetalloberflache.-1986.-Т.40.-№ 1.-С.21.
94. Vallory G. Химическое осаждение никеля в ультразвуковом поле // Plat and Surface Finish.-1985.-Т.72.-№ 11.-С.64.
95. Буткене Р.В., Моцкуте Д.В. Сравнение поведения сахарина в электролитах для электроосаждения Ni и Ni-Fe –покрытий // Иссл. в области осаждения металлов.- Вильнюс.-1985.-С.46.
96. Луныцкас А.М. Влияние ионов железа на процесс химического никелирования // Иссл.в области осаждения металлов.-Вильнюс.-1985.- С.140.
97. Shannan G., Stapleton P. Химическое никелирование // Galvanotechnik.-1986.-Т.77.-№ 3.-С.550.
98. Заявка 60-152679 Японии. Накадзава Гэнъити. Порошкообразный состав для химического никелирования.-1985.
99. Stallmann K. Химическое никелирование. Влияние скорости потока гипофосфитного или борогидридного растворов на образование покрытий // Galvanotechnik.-1986.-Т.77.-№ 7.-С.1591.
100. Weissenbecker A. Химическое никелирование. // Galvanotechnik.-1986.-Т.77.-№ 5.-С.1089.
101. Заявка 59-170254 Японии. Гото Хулио, Хосака Гэнъу. Раствор для химического никелирования.-1984
102. Masui K. Получение сплавов Ni-B методом химического восстановления и изменения их структуры при нагреве // Киндзоку хэмэн гидзюку // (I Metal Finish.Soc.Jap.)-1985.-Т.36.-№ 2.-С.50.

103. Matsuoko M., Hayashi T. Влияние наложения ультразвука на химическое осаждение сплава Ni – P. // Киндзоку хэмэн гидзюку. // (Metal Finish.Soc.Jap).-1985.-Т.32.-№ 2.-С.70.
104. Yajima S. Химическое осаждение никеля в глицинатном растворе. // Киндзоку хэмэн гидзюку. (J.Metal Finish.Soc.Jap).-1986.-Т.37.-№ 5.- С.255.
105. Neury I. Химическое нанесение покрытий. Часть II. Никелирование. // Metal Finish.-1984.-Т.82.-№ 9.-С.93.
106. Honma H., Ontake N. Mitsui H. Химические композиционные покрытия. Proc.10th. World Congl Metal Finish Cyoto.1980.Tokyo, 1980.- С.241.
107. Przylnski Iap. Химическое осаждение композиционных покрытий. // galvanotechni. Symp. Budapest, 16-19 Apr.,1985.-С.237.
108. Пат. 454707 США. Spencer R. Химические металлические покрытия, содержащие дисперсные частицы различного размера.-1985.
109. Гусева И.В. Химические покрытия на основе Ni с двухкомпонентной дисперсной фазой. // Труды II Всесоюзного совещ. по жаростойким покрытиям. – Тула, 31 мая-2 июня 1983 г.– Л.,1985.- С.103.
110. Желис Х.П. Химическое осаждение никелевых сплавов. I.Осаждение Ni-P-Cu-покрытий //Тр.АН Лит.ССР.1985.-Б. № 6/151.- С.3.
111. Гроза И.А. Получение и исследование электролитических покрытий на углеродных волокнах в целях армирования металлических матриц. Автореф. Дис. М.,МХТИ им.Д.И.Менделеева.-1976.-15с.
112. Пономарь В.В., Ягубец А.Н. Особенности нанесения электрохимических покрытий на непрерывное углеграфитовое волокно. // Изв.АН Молд.ССР. /Сер. физ.-техн. и мат. наук, Кишинев - 1975.-№ 2.-С.76-80.
113. Гальваническое плакирование графита металлами. Технология и организация производства. научно-произв // Сб.научн.тр.-1971.-№ 1.- С.74-75.
114. Shiota Ichiro, Vatanabe Osamи Электролитическое размерное осаждение никеля на углеродные волокна. Trans. Net Rec. Inst.-1976.- Vol.18.- № 1.- P.1-6.
115. Кутьков Т.П., Губерман Е.К., Гуркина Ф.С. Получение антифрикционных покрытий электрофорезом /Тез.докл.совещания "Новая технология гальванических покрытий".Киров.-1974.- С.61.
116. Лавриненко В.А., Францевич И.Н. Кинетика электроосаждения меди из пирофосфатного электролита на графитовые волокна без

- покрытия и с карбидокремниевым покрытием. // Докл. АН СССР - 1985.-Т.283.-№ 5.-С.1230-1232.
117. Гиршина Л.А., Литовченко К.И., Каблуновский В.С. Электрохимическое восстановление меди (II) из триловальных растворов в присутствии формальдегида и органических добавок. // Укр.хим.ж.-1985.-51.-№ 12.-С.1275-1277.
118. Combs D.I. Использование кислого раствора для электроосаждения меди на пластмассы. // Plat and Surface Finish.1981.-68.- № 7.-С.58-61.
119. Микульскис К.К. и др. Электроосаждение блестящих медных покрытий из сульфитных растворов в импульсном режиме электролиза. 1. Влияние полипропиленгликоля и капроновой кислоты. // Тр.АН Лит.ССР.-1985.-Б.№ 4.-С.148, 49-55.
120. Cygus Z., Novotny M. Новый электролит блестящего никелирования. // Karozea ochr.mater.-1984.-28.-№ 5.-С.95-98.
121. Narayan R., Clungde M.N. Электроосаждение покрытий из сплава Ni-P // Surface Technol.-1985.-24.- № 3 -С.233-239.
122. Заявка 59-197587 Японии. Савада эйдзи, Никайдо Хидзасу. Электролит меднения -1984.
123. Заявка 59-200786 Японии. Кубои Иосидо, Иосиката Тосиюси. Сульфатный раствор для электроосаждения меди и метод осаждения, использующий этот раствор.-1984
124. Купятис Г.-К.К. Органические соединения в электролитах никелирования. //Ин-т химии и хим.техн. АН Лит.ССР.-Вильнюс.-1985.-С.60. (Рук. деп. в Лит. НИИНТИ 16.09 1985.-№ 1485.-Ли).
125. Жеймите О.С. и др. Электроосаждение меди из цианистых растворов с добавками. Влияние температуры и селеномочевины на взаимодействие Cu с 2-бутиндиолом-1,4. //Тр. АН Лит.ССР.-1985.-Б -№ 6/151.-С.10-18.
126. Нивинскене О.Ю. и др. Изучение закономерностей образования продуктов превращения 2-бутиндиола-1,4 на необновляющемся Ni-катоде. //Исслед.в области осаждения металлов.-Вильнюс.-1985.-С.40-45.
127. Заявка 60-141895 Японии. Каянэ Коити и др. Нанесение гальванических покрытий на пучки волокон.-1985.
128. Селоскис А.Ю., Джюве А.П. Влияние 1,4-бутиндиола на тонкую структуру электролитического никеля. // Иссл. в области осаждения металлов.-Вильнюс.-1985.-С 51-55.
129. Beck R. Yu.Varsutsov V.K. и др. Электроосаждение металлов в трехмерных простых электродах. Int.Soc Electrahem 37 meet. Vilnius, Aug 24-31,1986, Extend.Abst. Vol 2, S1 -S.a.30-32.

130. Сундуков В.К., Новоселов А.М., Успенский Г.И. Особенности использования импульсного тока при высокоинтенсивном электроосаждении меди. // Электрохимические и электрофизические методы обработки материалов.-Тула.-1986.-С.38-44.
131. Seveiheim D.A. Основы электроосаждения металлов. Plat and Surface Finish.-1985.-72.-№ 3.-С.16-44.
132. Kozhikov S.B., Kiparisov S.S., Beskin A.L. Электрохимическое осаждение металлов из разбавленных растворов на катоде с высокоразвитой поверхностью //Int.Soc.Electrochem Vol 4.-S.1 -S.a.C.319-321.
133. Srivastava H.K., Tisioo P.K. Электроосаждение никеля из растворов хлорида никеля в чистом неводном ДМФА. // Bull. Electrochem -1986 -2.-№ 3.-С.227-230.
134. Kuznetsova L.A. Природа аномального влияния предварительной адсорбции на катоде комплексов медь-гиомочевина на электроосаждение меди. Int.Soc.Electrochem, Vilnius Vol 2,S1,S.a.C.175-177.
135. Заявка 61-12889 Японии. Судзуки Иосихико, Каяма Рехэй. Электролитическое меднение.-1986.
136. Di-Bari G.A. Основы процесса эленктролитического никелирования.ч.I. // Metal Finish.-1986.-84.-№ 7 -С.23-29.
137. ч.II, там же.-№ 8.-С.23-26.
138. А.с. 1079701 СССР. Попова Л.М. и др. Электролит меднения. Б И -1984.-№ 10.
139. Заявка 58-19339 Японии. Исикава Тецущ и др. Непрерывное электроосаждение металлических покрытий на волокнистые нити МКИ С 25Д/706.-1983.
140. Голего Н.И., Горбачевская Л.А., Ковальчук Ю.М. Осаждение Ni-M)-P-Пл на порошкообразные материалы // Порошковая металлургия -1975.-№ 11.-С.5-9.
141. А.с. 1097718 СССР. Перене Н.С. и др. Электролит для осаждения композиционных покрытий на основе Ni.-1984.-№ 22.-МКИ С 25Д 15/а.
142. А.с. 1089177 СССР. Брегмане Л.И. и др. Электролит для осаждения покрытий из сплава на основе меди. МКИ С 25Д 3/56 - БИ.-1984.-№ 16.
143. Заявка 59-31894 Японии. Кондо Юпихиро. Электроосаждение композиционного покрытия. МКИ С 25Д 15/02.
144. Lashonere D.C. Осаждение сплавов никель-хром. 70th AES Annu.Techn.Couf Proc 1983, Winter Bolk, Fla 1983.-A 2/1-A 2/30.

145. Knodler A. И др. Электроосаждение сплавов меди с никелем, цинком и оловом с применением постоянного и импульсного тока. // *Metallöber-Fläche*.-1984.-38.- № 11.-С.495-504.
146. Kashyap R. И др. Электроосаждение сплавов никель-марганец-цинк из сульфатного электролита. // *J.Appl.Electrochem* 1985.- 15.-№ 1.-С.23-27.
147. Oufady M., Clussaing E., Vu Quang K. Электроосаждение сплава из пиррофосфатного раствора. 7 *Galvanotech.Symp.Budapest* 16-19 Apr, 1985, Будапешт.-1985.-С.214-219.
148. Hadjeu I.S. Композиционные электролитические покрытия никель-политетрафторэтилен. 7 *Galvanotech.Symp.Budapest* 16-19 Apr, 1985, Будапешт.-1985 - 1-12; там же С.338-352.
149. Лунева Т.Н., Дворянчиков Ю.М. Нанесение Ni-Cr сплавов на углеродные подложки. // *Цв.металлургия* -1985.-№ 7.-С.84-85.
150. Chisholm C.H., Cl-Shasif M.K. Осаждение сплавов из водно-DMFL электролитов. *Plat.fnd Suzface Finish*. 1985.-72.-№ 8.-С.58-61
151. А.с. 1183568 СССР. Кострова Г.Ф. Электролит для осаждения покрытий из сплава Cu-Zn.-1985.
152. Заявка 59-182993 Японии. Мицумура Минэри и др. Нанесение композиционных электролитических покрытий.-1984.
153. Vu Quang K. и др. Совместное электролитическое осаждение Ni и Cu // *Metal Finish*.-1985.-83.-№ 10.-С.25-28.
154. Гурилев В.В., Моисеева О.В. Осаждение сплава Cu-Ni из пиррофосфатного электролита с введением дополнительного лиганда/ Владим. политех.ин-т, 1986 (рук деп. в ОНИИТЭХим, г.Черкассы, 11 04 86, № 471-Х11).
155. Dash I. И др. Электролитическое осаждение Al_2O_3 с медью в магнитном поле. // *J.Electrochem Soc.*-1985.-132.-№ 8.-С.351.
156. Заявка 60-121298 Японии. Сакан Ацуси. Получение композиционных покрытий.-1985
157. Заявка 60-125592 Японии. Колли Такаси. Электроосаждение сплава Ni-W.-1985.
158. Заявка 60-26697 Японии. Наканиси Киёси. Композиционные электролитические покрытия.-1985.
159. Воропаев В.Н., Гаврикова А.Е., Виноградов И.А. Электроосаждение сплава Ni-Mo в режиме асимметричного тока. // *Прикладная электрохимия. / Теория, технол. и защит. св-ва гальванич.покрытий*.-Казань.-1985.-С.23-26.

160. А.с. 217040 ЧССР. МКИ С 25Д 3/38. Holpuch Vladimir Nykl Ijja. Электролит для осаждения медных покрытий с диспергированным графитом.-1984.
161. Сычев А.Я. и др. Электролит для осаждения сплава Ni-V. Синтез и физ.-хим. исследований координат. и полимерных соед. // *Вопросы химии и хим.технологии*.-Кишинев.-1986.-С.59-60.
162. Рачинскене С.С., Раманаускеке Д.К. Получение тонких немагнитных антифрикционных покрытий на основе никеля. / *Тр. АН Лит.ССР,Б* -1985.-№ 1.- 146.-С.16-22.
163. Кузнецова Е.В., Садаков Г.А. Электроосаждение сплавов Ni-Si, Co-Si, Cu-Si. Гальванопластика в промышленности. М.-1985.-С.50-53.
164. Пат. 4482596 США Holpuch Vladimir, Nykl Ijja. Химическое осаждение сплавов.-1984
165. А.с. 217038 ЧССР. Holpuch Vladimir, Nykl Ijja. Электролит для электроосаждения покрытий из сплава железо-фосфор с диспергированным графитом.-1984. и А.с. 217039 ЧССР.-1984.
166. Заявка 3327346 ФРГ. Tsioma Martin, Bünhner Paul. Композиционное электролитическое покрытие кобальт-оксид хрома.- 1985.
167. Iih P., Chem В.К., Wu Y.S. Электроосаждение металлических покрытий на поверхности графита. // *SAE Techn.Pap.Ser*.-1985.- № 850711, P.6.
168. Заявка 59-123792 Японии. Фудзивара Тэцуо, Сато Митио. Износостойкие покрытия.-1984.
169. Борисенко А.И., Гусева И.В. Получение композиционных покрытий методом химического осаждения. Л.:Наука -1979.-С.54.
170. Ильин В.А. Металлизация диэлектриков. Л.:Машиностроение.-1977.-С.80.
171. Чукурова Г.И. Технология химико-гальванической металлизации пластмасс. Киев: Техника.-1981.-С.122.
172. Хонерия Т.Н. Химическое никелирование неметаллических материалов М.:Металлургия.-1982.-С.144
173. Пат. 49-20701 Японии.-1984.
174. Narasimhan K.C., Yomathi P.S. Влияние ультразвука на электроосаждение оксида хрома. *J.Appl.Electrochem*. 1976,-Vol 6,№ 5.- p.397-401.
175. Ракик П., Вусканович В.Н., Попов К.Н. Потенциометрическое осаждение тонких слоев никеля на графитовую подложку // *Гласник Хем другит. Белград*.-1976.-41.-№ 1-2.-С.55-58.
176. Конструкционные материалы на основе углерода. // *Сб.трудов*. № 14. /*Металлургия*.-1979.-С.115.

177. Кузьміна И.В., Беляева Г.И., Пастухов В.П., Фришберг И.В. Зависимость свойств меднографитовых композиций от условий металлизации. // Порошковая металлургия.-1985.-№ 7.-С.98-100.
178. Черногуз Л.В. Меднение порошка графита в растворах с твердым восстановителем. // Порошковая металлургия.-1979.-№ 10.-С.11-14.

Schkinder I., Kirichenko V. Chemical and electro-chemical metallization of graphite and carbon materials. Analysis review of science and engineering on chemical and electrochemical metallization of carbon fibers and graphite materials as well as reinforced plastics. Tabl.1, Litr.178.

ЗМІСТ

Неорганічна хімія

- Іван Костів, Ольга Хацевич.* Дослідження процесу очищення розчинів природного бішофіту від сульфатів у метастабільних умовах-----3
- Тетяна Татарчук, Ігор Перкатиюк, Семен Лісняк.* Антиструктура як основа кристалоквазіхімічних досліджень шпінельних феритів-----12
- Василь Беженар, Ірина Кобута.* Корозія арматури залізобетону при повному зануренні його в агресивні розчини калійних виробництв-----24

Органічна хімія

- Євген Лучкевич, Олена Мартин.* Визначення константи швидкості розкладу 4-нітро-2-сульфонатобензолдіазонію-----30
- Микола Матківський.* Термічна стійкість органомінеральних пігментів-----39
- Оксана Верста – Ядлош, Оксана Слаб'як.* Величини ефективних зарядів в ланцюзі симетричних і несиметричних поліметинів-----44
- Сергій Курта, Микола Хабер, Ігор Микитин.* Вивчення впливу інгібуючих добавок бензолу та гексахлорбензолу на піроліз 1,2-дихлоретану-----49

Високомолекулярні сполуки

- Діана Ставична, Дмитро Мельник, Олександр Шийчук.* Вплив структури макромолекул на стійкість полістиролу і поліпропілену до фотохімічної деградації-----56
- Ольга Федоришин.* Мас-спектральний метод дослідження вуглецевих волокон і карбопластиків, отриманих за ХМА-технологією-----64

Композиційні матеріали

- Владислав Свідерський, Лілія Кираванович.* Дослідження теплофізичних властивостей поліімиду, наповненого графітовими матеріалами-----70
- Остан Залат-Лозинський, Андрій Рагуля.* Закономірності структуроутворення та формування властивостей нанокompозитів на основі тугоплавких нітридів титану, алюмінію та кремнію в умовах спікання з контрольованою швидкістю ущільнення-----76
- Лілія Мідак.* Антифрикційні властивості титану та його сплавів-----97

Методи вимірювання і випробувань

Геннадій Сіренко, Ігор Мандзюк, Тарас Шрам. Розробка методу дослідження деформаційних властивостей твердіючих епоксидних смол і компаундів на їх основі-----115

Борис Таланкін, Оксана Сав'як. Методика дослідження хімічного опору антифрикційних матеріалів на основі політетрафторетилену-----134

Огляди. Рецензії

Іван Шкіндер, Віктор Кириченко. Хімічна та електрохімічна металізація графітових матеріалів-----141

CONTENS

Inorganic chemistry

Kostiv I., Chatsevuch O. The experiment of purification process of natural mineral (bishofit) from sulphates in changeable conditions-----3

Tatarchuk T., Perkatyuk I., Lisnyak S. Antistructure as a basis of crystalquasichemical investigations of spinelide ferrites-----12

Begenar V., Kobuta I. Corrosion of the reinforced concrete fully dipped into corrosive solutions of the potassium production-----24

Organic chemistry

Luchkevich E., Martin O. Foundation of the rate constant of 4-nitro-2- sulphobenzenediazonium-----30

Matkivsky M. Thermal stability of organic mineral pigments-----39

Versta – Yadlosh O., Slabjak O. Magnitudes effective of changes of a circuit symmetrical and asymmetrical polymetyas-----44

Kurta S., Haber M., Mykytyn I. Investigation of the influence inhibitors benzene and hexchlorbenzene on the 1,2-dichlorethane decomposition-----49

Polymer connections

Stavychna D., Melnyk D., Shyichuk A. Influence of macromolecular structure on stability of polystyrene and polypropylene against photochemical degradation----56

Fedorishyn O. Mass-spectroscopy of carbon fibers and plastics reinforced by carbon fibers obtained by ChMA-technology-----64

Composite materials

Svidersky V., Karavanovych L. Investigation of thermophysical properties of graphite filled polyimide materials -----70

Zgalat-Lozynskyy O., Ragulya A. Regularity of structure and properties formation for nanocomposites based on high-melting titanium, aluminium and silicon nitrides under rate-controlled sintering-----76

Midak L. Antifriction properties of titanium and its alloys-----97

Method of measurement and trials

Sirenko H., Mandzuk I., Shym T. Elaboration method of investigation deformation epoxy resins and casting compaunds become hard-----115

Talankin B., Savjak O. Method investigation of chemical resistance of antifriction materials-----] 34

Reviews and monographs

Schkinder I., Kirichenko V. Chemical and electro-chemical mettalization of graphite and carbon materials-----] 41

Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський університет ім. Василя Стефаника

ВІСНИК

Прикарпатського університету

ХІМІЯ
Випуск II

Видається з 1995 р.

Адреса редколегії: 76000 м. Івано-Франківськ
вул. Галицька, 201,
Прикарпатський університет
Природничий факультет, тел. 3-97-95

Видання
Українська видавнича спілка
01034 м. Київ вул. Ярославів вал, 9, кім. 5

Ministry of Education and Nature of Ukraine
Precarpathian University named after V. Stefanyk

NEWSLETTER

Precarpathian University named after V. Stefanyk

CHEMISTRY

2nd issue
Published since 2001

Publishers' adress: Natural department,
Precarpathian University named after V. Stefanyk
201 Galytska street
76000 Ivano-Frankivsk city
Ukraine

Літературні редактори – Олександр Шийчук, Геннадій Сіренко
Комп'ютерний набір і верстка – Наталія Луцишин, Лілія Мідак,
Ольга Гавришків
Технічний редактор – Ірина Малахова

Здано до набору 25.12.2002 р. Підписано до друку 27.12.2002 р. Формат 60x84/16. Планір офсетн.
Літ гарн. Умовн. друк. арк. 8,3.Видавничих арк. – 8,6. Наклад 300 прим.