

УДК 66.097:54-19

DOI:10.26661/2071-3789-2019-1-41-10

Белоконь Юрій Олександрович, доцент, кандидат технічних наук

ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ ОДЕРЖАННЯ ІНТЕРМЕТАЛІДНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ НА ОСНОВІ АЛЮМІНІДІВ НІКЕЛЮ

Запорізька державна інженерна академія

У роботі на основі експериментальних методів дослідження кінетики взаємодії інтерметалідних сплавів за умов високотемпературного синтезу отримано аналітичні рівняння температурно-часових залежностей створення інтерметалідів у системі Ni-Al та їх енергії активації. Встановлено, що для реакції взаємодії нікелю та алюмінію з утворенням перших кристалів інтерметалідів енергія активації становить 42,917 кДж/моль. Також на підставі моделі Джонсона-Мела-Аврамі-Колмогорова, отримано залежності, що визначають температуру та час синтезу, за яким досягають потрібну міру хімічного перетворення. Результати досліджень можна використовувати під час одержання інтерметалідних каталізаторів.

Ключові слова: саморозповсюджувальний високотемпературний синтез, кінетика, інтерметалід, алюмінід нікелю, енергія активації, каталізатор

Вступ. Традиційні методи одержання інтерметалідних каталізаторів у металургії мають багато недоліків, а саме: значні енергетичні витрати, складність і багатостадійність технологічного циклу, низька продуктивність, недостатня чистота продукту. Метод саморозповсюджувального високотемпературного синтезу (СВС), що відкрито О.Г. Мержановим і засновано на використанні внутрішньої хімічної енергії вихідних реагентів, є позбавленим більшості зазначених недоліків. Він характеризується низькими енергетичними витратами, коротким часом синтезу, простотою обладнання та можливістю одностадійного перетворення неорганічних матеріалів на кінцеві продукти, чистота яких визначається чистотою вихідних компонентів. Все це сприяє широкому використанню СВС для одержання різних матеріалів, у тому числі й каталітичних систем [1,2]. Проте під час оцінки можливостей одержання різних неорганічних сполук, в тому числі інтерметалідів, методом СВС, практичного значення набуває кінетичний аналіз, в першу чергу, визначення критичних умов здійснення процесу. Тому виникає задача визначення аналітичних рівнянь температурно-часових залежностей утворення інтерметалідів у системі Ni-Al та їх енергії активації.

Аналіз останніх джерел досліджень та публікацій. Серед найбільш перспективних методів одержання інтерметалідних каталізаторів на основі алюмінідів нікелю є метод СВС, що являє собою сильно екзотермічну взаємодію хімічних реагентів у конденсованій фазі, що протікає за режимом горіння [3,4]. Одним з варіантів проведення СВС-процесу є нагрівання із заданою швидкістю до температури, за якої починається об'ємне саморозігрівання системи за рахунок

хімічної реакції, та синтез відбувається в режимі об'ємного теплового вибуху (теплового самозаймання). Теплове самозаймання для синтезу матеріалів використовують у різних варіантах. Найбільш поширеним способом здійснення синтезу в режимі теплового самозаймання є лінійне нагрівання з постійною швидкістю в широкому інтервалі швидкостей: до 2000 К/хв. Таким способом синтезовано найбільшу кількість матеріалів. В першу чергу, це інтерметаліди (в основному алюмініди металів) та композити на їх основі. По-друге, це деякі інші тугоплавкі сполуки (карбіди, силіциди, нітриди, тощо) [5]. Високотемпературний синтез в режимі теплового самозаймання найчастіше використовують для систем з порівняно невисоким екзотермічним ефектом хімічної реакції взаємодії реагентів, зокрема, систем для синтезу інтерметалідів, що показано в роботах [6,7]. Для таких систем характерна невисока адиабатична температура реакції, внаслідок чого процес горіння не може відбуватися за початкової кімнатної температури. Для здійснення синтезу інтерметалідів необхідно підвищити температуру синтезу за рахунок попереднього підігрівання шихти для виконання синтезу в режимі теплового самозаймання. В результаті початкова температура шихти стає одним з головних параметрів, які управляють синтезом інтерметалідів у технології СВС. З урахуванням значної відмінності нового методу від традиційного способу одержання інтерметалідів велике значення представляють дослідження кінетичних процесів утворення продуктів синтезу за нестационарних температурних умов.

Мета роботи. Метою роботи є встановлення закономірностей кінетичних перетворень під час одержання інтерметалідних каталізаторів на основі Ni-Al.

Матеріали та методика досліджень.

Об'єктом дослідження обрано інтерметалідну систему *Ni-Al* (табл. 1). Дану систему відносять до групи інтерметалідних систем, де адіабатична температура горіння дорівнює температурі плавлення продукту ($T_{nl} = T_{ad}$) [4].

Таблиця 1 – Параметри СВС-системи

| Реакція $R_1 + R_2 \Rightarrow P$ | $T_{nl}(R_1)$, К | $T_{nl}(R_2)$, К | $T_{nl}(P)$, К | T_{ad} , К |
|--------------------------------------|----------------------|----------------------|--------------------|-----------------|
| $Ni + Al \Rightarrow NiAl$ | 1728 | 933 | 1910 | 1911 |

Для одержання інтерметалідних каталізаторів як вихідні матеріали застосовували металеві порошки нікелю та алюмінію дисперсністю 50-100 мкм. Перед змішуванням порошки піддавали сушінню за температури 75-120 °С протягом 3 год. Змішування порошоків здійснювали в сталевих кульових млинах протягом 2 год. Співвідношення компонентів вибирали за стехіометричними розрахунками для одержання інтерметалідних фаз *Ni-Al*. Під час виготовлення нікелевого каталізатора найбільш прийнятними є сплави, що містять від 40 до 60 % (мас.) активного металу. Підвищення вмісту нікелю понад 60 % ускладнює розкладання сплаву лугом. Підготовлену реакційну суміш, зважували на електронних вагах і засипали в реактор. Для компактування початкових заготовок використовували гідравлічний прес ПСУ-125. Зразки формували циліндричної форми діам. 25 мм і довжиною 30 мм. Щільність зразка відіграє важливу роль. Режим теплового самозаймання спостерігали тільки для зразків високої щільності: $\Delta = 0,8-0,7$ для системи *Ni-Al* [8,9]. У процесі синтезу металів здійснюють зміщення їх зовнішніх електронних рівнів, з чим пов'язують промотуючий ефект введення додавання (*Al*). Особливу увагу слід звернути на правильне вибирання умов охолодження сплаву. За повільним охолодженням утворюється дрібнокристалічна структура, що сприяє одержанню (після видалення *Al*) каталітично активного металу у високодисперсному стані. Охолоджений каталізатор піддавали дробленню. За рівним співвідношенням *Ni* та *Al* сплав є крихким і легко подрібнюється, з підвищенням вмісту *Ni* сплав стає більш міцним і дробиться важче. Для одержання каталізаторів інтерметалідний сплав дроблять на шматочки розміром 2-3 мм з макропористою губчастою структурою (рис. 1). Далі виконують процес вилуговування в розчині 20-30 % *NaOH* за температури 120 °С, підтримуючи постійним обсяг реагентів.

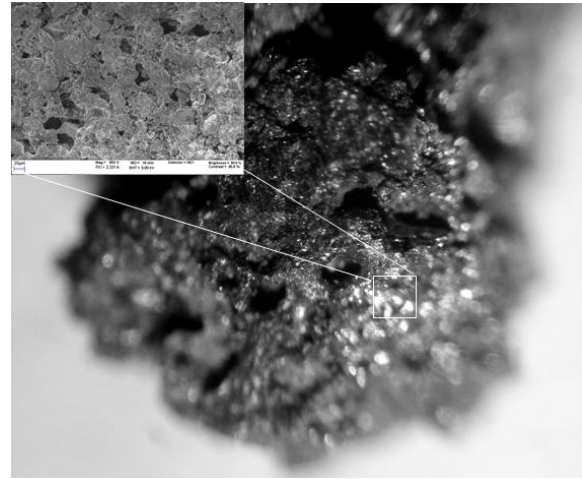


Рисунок 1 – Пориста структура інтерметалідного каталізатора

Результати досліджень та їх обговорення.

Експериментальні дані щодо змінювання температури процесу створення інтерметалідів *NiAl* під час синтезу наведено на рис. 2. Встановлено, що майже 80 с йде процес інертного лінійного нагрівання і тільки по досягненні температури плавлення евтектики 821 К починається швидке зростання температури (стадія теплового самозаймання). Одночасно збільшення температури до максимального значення 1911 К відбувається всього за кілька секунд, потім 4-5 с тримається максимальне значення і починається охолодження.

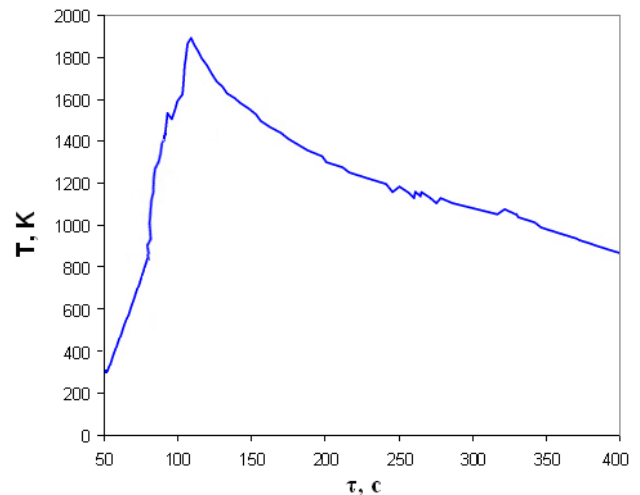


Рисунок 2 – Характерний хід температурної кривої за теплового самозаймання *Ni-Al*

На першій стадії, коли температура зразка нижче точок плавлення обох компонентів (*Ni* і *Al*), відбувається взаємна дифузія твердих реагентів, що призводить до утворення їх евтектики (в силу цього першу стадію можна назвати стадією інертного нагрівання досить умовно, тому що взаємодія реагентів і тут відбувається, але є слабкою, з малим тепловим ефектом порівняно з

надходженням теплоти від зовнішнього джерела, і практично не впливає на хід температурної кривої $T(t)$). По досягненні температури плавлення евтектики створюється її розплав на границі контакту компонентів. Рідка фаза змочує частинки порошку та розтікається за об'ємом зразка. Це призводить до різкої інтенсифікації хімічної взаємодії компонентів і, відповідно, тепловиділення реакції. Температура за рахунок саморозігрівання починає різко зростати, алюміній переходить у рідку фазу. Коли напрацюють достатню кількість розплаву, починається розчинення твердих частинок нікелю з кристалізацією зерен нової фази $NiAl$ в об'ємі розплаву. Дослідження закономірностей тепловиділення за тепловим самозайманням дозволило встановити наступну послідовність термохімічних реакцій: $NiAl_3 \Rightarrow Ni_2Al_3 \Rightarrow NiAl$ [6].

Такі процеси відбуваються з виділенням значної кількості теплоти. На цій стадії різкого підйому температури здійснюється перетворення основної маси реагентів, причому процес йде найбільш інтенсивно після плавлення алюмінію. Із збільшенням кількості твердого продукту $NiAl$ і, відповідно, скороченням частки розплаву реакція загальмовується. Швидкість реакції падає, незважаючи на тривале зростання температури. Нарешті, настає динамічна рівновага між виділенням теплоти процесів дореагування, упорядкування кристалічної структури твердого продукту, кристалізацією залишків розплаву, з одного боку, і втратами теплоти зразка, з іншого боку. Температура зберігається постійною протягом 2-4 с. Коли виділення теплоти перестав компенсувати її втрати, починається охолодження зразка.

Для дослідження процесів взаємодії нікелю та алюмінію в твердому стані зразки відпалювали за температури від ~600 до 800 К через кожні десять градусів з різними часом витримки (~5 хв) [10]. В системі $Ni-Al$ спостерігали чіткий латентний період, тривалість якого зменшується з підвищенням температури. Дослідивши структуру зразків $Ni-Al$ залежно від температури та часу нагрівання, вдалося зафіксувати момент появи інтерметалідів певного розміру (0,5-1,0 мкм) за кожної з досліджених температур і подати його у вигляді залежності (рис. 3).

Аналітично зазначена залежність може бути представлена рівнянням:

$$\tau = 1,0 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(\frac{42917}{R \cdot T}\right). \quad (1)$$

Енергія активації утворення перших інтерметалідних кристалів за експериментальними результатами дорівнює 43 кДж/моль.

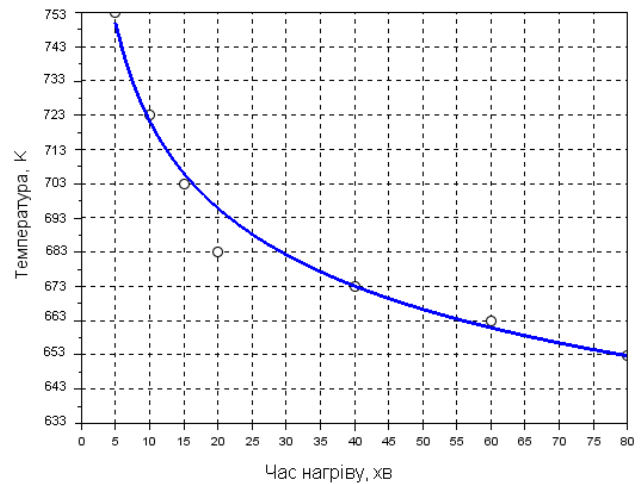


Рисунок 3 – Температурно-часова залежність появи інтерметалідів в системі Ni-Al

Для визначення глибини перетворення α використовували модель Джонсона-Мела-Аврамі-Колмогорова (ДМАК), що дозволяє оцінити кінетику формування нових фаз і структурних складових. Така модель передбачає, що поява нової фази відбувається рівномірно за всім об'ємом, швидкість появи нової фази не залежить від її наявності кількості [11]. Рівняння записують у вигляді:

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-K \cdot t^n), \quad (2)$$

де K – коефіцієнт, що визначається швидкістю зростання фази в об'ємі та залежить від температури, а також властивостей конкретного речовини, n – параметр, що визначається характером зростання кристалітів. Різні значення n відповідають різним умовам утворення та зростання зародків. Якщо ядра є попередньо сформованими й, отже, всі вони є присутніми з самого початку, перетворення відбувається тільки через трьохмірного зростання ядер, то n має значення, що дорівнює 3.

Процес кристалізації є термоактиваційним, тому параметр швидкості зростання кристалітів K можна подати у вигляді:

$$K(T) \propto \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right). \quad (3)$$

Для чисельного вирішення теплової задачі синтезу алюмінідів нікелю в умовах СВС до кінетичної моделі Джонсона-Мела-Аврамі-Колмогорова було інтегровано наступні вихідні дані, що одержано у роботі [7]: $E_a = 42917$ Дж/моль, $T = [530:-10:490]$, $k = 1,0 \cdot 10^{-4}$. Графічна

інтерпретація одержаних результатів розрахунку представлена на рис. 4.

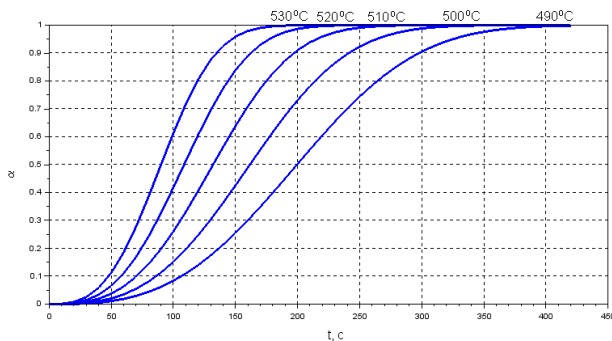


Рисунок 4 – Залежність глибини перетворення α від температури та часу синтезу інтерметалідної системи Ni-Al

На рис. 4 наведено часові залежності температури та глибини хімічного перетворення під час високотемпературного синтезу. Із рис. 4 видно, що під час зменшення температури ізотермічної витримки відбувається зниження швидкості зростання температури та глибини перетворення. Варіювання температури синтезу, а отже, і швидкості під границею теплового займання, дозволяє знайти величину, за якої протягом встановленого часу синтезу досягають по-

трібною міри хімічного перетворення. Так, за температури під граничним показником займання ~ 800 K дає повну глибину хімічного перетворення за 220 с, зниження температури до величини 763 K призводить до збільшення часу перетворення \sim в 2 рази.

Висновки. На основі експериментальних методів дослідження кінетики взаємодії інтерметалідних сплавів в умовах СВС отримані аналітичні рівняння температурно-часових залежностей утворення інтерметалідів в системі Ni-Al та їх енергії активації. Встановлено, що для реакції взаємодії нікелю та алюмінію з утворенням перших кристалів інтерметалідів енергія активації становить 43 кДж/моль. Розрахунок глибини хімічного перетворення за моделлю Джонсона-Мела-Аврамі-Колмогорова показав, що при температурі під граничним показником займання 800 K дає повну глибину хімічного перетворення за 220 с, зниження температури до величини 763 K призводить до збільшення часу перетворення \sim в 2 рази. Отриманні результати можуть бути використанні під час одержання інтерметалідних каталізаторів за умови високотемпературного синтезу.

Бібліографічний перелік

1. **Белоконь, Ю. О.** Термохімічне пресування інтерметалідних сплавів: монографія [Текст] / Ю. О. Белоконь. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2018. – 220 с. – ISBN 978-617-7120-15-4.
2. **Белоконь, К. В.** Про підвищення екологічної безпеки газових викидів металургійних підприємств [Текст] / К. В. Белоконь // *Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії.* – 2011. – Вип. 2 (25). – С. 164-169.
3. **Середа, Б. П.** Исследование влияния фазового состава Ni-Al сплавов на физико-химические свойства скелетных никелевых катализаторов [Текст] / Б. П. Середа, Г. Б. Кожемякин, К. В. Савела и др. // *Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії.* – 2009. – Вип. 2 (20). – С. 112-117.
4. **Середа, Б. П.** Влияние состава никель-алюминиевого сплава с добавками Co, Mn и Cu на структуру и удельную активность катализатора на их основе [Текст] / Б. П. Середа, Г. Б. Кожемякин, В. Г. Рыжков и др. // *Строительство. Материаловедение. Машиностроение. Серия : Стародубовские чтения.* – 2009. – Вып. 48. – С. 101-104.
5. **Амосов, А. П.** Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: учеб. пособ. [Текст] / А. П. Амосов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов ; под ред. В. Н. Анциферова. – М. : Машиностроение-1, 2007. – 567 с. – ISBN 978-5-94275-360-3.
6. **Белоконь, Ю. О.** Термодинамічний аналіз протікання СВС-реакцій у системі «Нікель-Алюміній» [Текст] / Ю. О. Белоконь, О. В. Харченко, К. В. Белоконь, С. В. Башлій // *Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії.* – 2016. – Вип. 1 (35). – С. 43-47.
7. **Белоконь, Ю. О.** Теоретичне та експериментальне визначення енергії активації утворення інтерметалідів у системах нікель-алюміній та титан-алюміній [Текст] / Ю. О. Белоконь, Й. К. Огинський, К. В. Белоконь, О. А. Жеребцов // *Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії.* – 2017. – Вип. 1(37). – С. 81-85.
8. **Cheyliko, A.** The influence of synthesis of the initial mixture and blowing agents on the formation of a porous structure [Text] / A. Cheyliko // *EasternEuropean Journal of Enterprise Technologies.* – 2015. – No. 5/8. – P. 35-38.
9. **Чейлитко, А. О.** Формування пористих структур інтерметалідних каталізаторів : монографія [Текст] / А. О. Чейлитко, К. В. Белоконь, О. А. Жеребцов, М. А. Носов. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2018. – 208 с. – ISBN 978-617-7120-18-5.

10. Лариков, Л. Н. Диффузионные процессы в твердой фазе при сварке [Текст] / Л. Н. Лариков, В. Р. Рябов, В. М. Фальченко. – М. : Машиностроение, 1975. – 192 с.
11. Wang, X. Determination of the kinetics of $TiAl_3$ formation from fine Ti and Al particles using differential scanning calorimetry / X. Wang, H. Y. Sohn, M. E. Schlesinger // Materials Science and Engineering. – 1994. – No. A 186. – P. 151-155.

Публікація містить результати досліджень, виконаних за підтримки МОНУ в рамках держбюджетної науково-технічної (експериментальної) роботи молодих вчених № 0119U100588.

БЕЛОКОНЬ Юрій Александрович, кандидат технических наук, доцент кафедры обработки металлов давлением, Запорожская государственная инженерная академия (Украина, Запорожье). E-mail: belokon.zp@gmail.com

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИДОВ НИКЕЛЯ

В работе на основе экспериментальных методов исследования кинетики взаимодействия интерметаллидных сплавов в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получены аналитические уравнения температурно-временных зависимостей образования интерметаллидов в системе Ni-Al и их энергии активации. Установлено, что для реакции взаимодействия никеля и алюминия с образованием первых кристаллов интерметаллидов энергия активации составляет 42,917 кДж/моль. Также в работе, на основании модели Джонсона-Мела-Аврами-Колмогорова, получены зависимости определяющие температуру и время синтеза, при которой достигается нужная степень химического превращения. Результаты исследования могут быть использованы при получении интерметаллидных катализаторов.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, кинетика, интерметаллид, алюминид никеля, энергия активации, катализатор

Belokon' Yuriy, candidate of technical sciences, Associate Professor of Department of Metal Forming, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Ukraine, Zaporizhzhia). E-mail: belokon.zp@gmail.com

TECHNOLOGICAL BASES OF OBTAINING INTERMETALLID CATALYSTS BASED ON NICKEL ALUMINIDS

The intermetallide systems of Ni-Al are chosen for the study. This system belongs to the group of intermetallic systems in which the adiabatic combustion temperature is equal to the melting point of the product formed ($T_m = T_{ad}$). Analytic equations of the temperature-time dependences of the formation intermetallides in the Ni-Al system and their activation energy are obtained on the basis of experimental methods for studying the kinetics of the interaction intermetallic alloys under conditions of self-propagating high-temperature synthesis. An investigation of the laws of heat release during thermal autoignition made it possible to establish the following sequence of reactions: $NiAl_3 \rightarrow Ni_2Al_3 \rightarrow NiAl$. Varying the synthesis temperature, and hence the speed below the ignition limit, allows us to find the value at which the required degree of chemical transformation is achieved within the established synthesis time. Thus, at a temperature of maximum ignition of 530 °C, the total depth of the chemical transformation is reached in 220 s, the temperature decrease to 490 °C leads to an increase in the synthesis time by a factor of 2. It is established that for the reaction of the interaction nickel and aluminum with the formation of the first crystals of intermetallides, the activation energy is 42.917 kJ/mol. Also in the work, on the basis of the Johnson-Mel-Avrami-Kolmogorov model, dependences determining the temperature and the synthesis time at which the required degree of chemical transformation is reached are obtained. The results of the study can be used to obtain intermetallic catalysts. It is set that for the reaction of co-operation of nickel and aluminium with formation of the first crystals интерметаллідів energy of activating makes the 43 kJ/moth of clothes. The calculation of depth of chemical transformation on the Dzonson-Mel- Avrami -Kolmogorov model of showed, that at the temperature of maximum self-ignition 530 °C gives the complete depth of chemical transformation on 220 °C, decline of temperature to the size 490 °C results in the increase of time of converting ~ into 2 times. Receipt results can be using for the receipt of internetalide catalysts in the conditions of high temperature synthesis.

Key words: self-propagating high-temperature synthesis, kinetics, intermetallide, nickel aluminide, activation energy, catalyst

УДК 622.646.023:536.24

DOI:10.26661/2071-3789-2019-1-41-11

Скачков Віктор Олексійович, професор, доктор технічних наук
 Іванов Віктор Ілліч, старший науковий співробітник
 Нестеренко Тетяна Миколаївна, доцент, кандидат технічних наук
 Бережна Ольга Русланівна, доцент, кандидат технічних наук

ДЕЯКІ ФІЗИКО-ТЕХНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛАСТИНЧАСТОГО ТА ОБ'ЄМНОГО ПІРОГРАФІТУ

Запорізька державна інженерна академія

Вивчено низку фізико-технічних характеристик об'ємного та пластинчастого пірографіту. Встановлено вплив швидкості потоку реакційних газів під час осадження пірографіту на швидкість його зростання, міжплощинну відстань і висоту кристалітів, а також вплив мікроструктурних деформацій, міжплощинної відстані та висоти кристалітів на межу міцності на вигин пірографіту.

Ключові слова: пластинчастий та об'ємний пірографіт, мікроструктурна деформація, міжплощинна відстань, висота кристалітів, межа міцності на вигин, коефіцієнт тертя

Вступ. Пірографіт різної структури, одержаний осадженням з газової фази за температури 2200-2400 °С, є матеріалом, найбільш стійким до зовнішніх умов експлуатації. За підвищенням температури міцність пірографіту в площині осадження зростає, досягаючи максимального значення за температури 2800 °С і становить 320-350 МПа, в той час як модуль його пружності у зазначеній площині характеризується незначним зниженням за температур вище 1500 °С [1].

Під час осадження пластинчастого пірографіту атомні площини вуглецю розташовуються паралельно до поверхні осадження [2-4]. У площині осадження його властивості є ізотропними, а за напрямком, перпендикулярним до зазначеної площини, значно відрізняються, що дозволяє відносити такий матеріал до трансверсально-ізотропного середовища [5].

Структура та властивості пірографіту залежать від технологічних параметрів газофазних процесів його одержання, що реалізують у термохімічних реакторах проточного типу [6,7].

В роботі [8] досліджено залишкові термоструктурні мікронапруження у пластинчастому пірографіту та встановлено залежність його механічних характеристик від залишкових мікронапружень.

Постановка завдання. Завдання дослідження – оцінити кінетичні параметри процесу осадження пірографіту, вивчити його рентгеноструктурні характеристики та їх вплив на механічні й триботехнічні параметри.

Відомо, що структури пластинчастого й об'ємного пірографіту значно відрізняються одна від одної [10]. Якщо, пластинчастий пірографіт

складено плоскими вуглецевими шарами, що мають низькі характеристики міцності у напрямку, перпендикулярному до зазначених шарів, то для об'ємного пірографіту характерні чіткі конуси зростання, в яких атомні вуглецеві площини мають конусоподібний вигляд. Така структура має меншу ступінь текстури та меншу схильність до розтріскування.

Дослідний режим осадження пірографіту реалізовано за температури 2200 °С в умовах лінійної швидкості руху реакційних газів у межах $(80-220) \cdot 10^{-4}$ м/с та їх концентрації $(0,1-3,2) \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Методом рентгеноструктурного аналізу на дифрактометрі ДРОН-2У (мідне K_{α} -випромінювання, довжина хвилі $\lambda = 0,154 \cdot 10^{-9}$ м) визначено міжплощинну відстань d_{002} , висоту кристалітів L_a і L_c , а також рівень залишкових мікроструктурних деформацій $\epsilon_{\text{зал}}$.

Міжплощинну відстань d_{002} обчислено з використанням кута дифракції θ за формулою Брегга-Вульфа

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (1)$$

Розміри кристалітів пірографіту визначено за шириною дифракційних ліній з використанням формули Селякова-Шеррера:

$$L_a = \frac{\lambda \cdot A_a}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

$$L_c = \frac{\lambda \cdot A_c}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3)$$

де L_a, L_c – розміри кристалітів у площинах 002 і 004 відповідно; A_a, A_c – постійні коефіцієнти, $A_a = 1,84$; $A_c = 0,89$; β – ширина дифракційних ліній на піввисоті максимуму рентгенограми.

Межу міцності на вигин зразків для пірографіту визначали, використовуючи метод три-точкового вигину на машині FP-100.

У табл. 1 подано залежність межі міцності на вигин σ_B об'ємного пірографіту від висоти його кристалітів L_c для міжплощинної відстані $d_{002} = 3,425$.

Таблиця 1 – Вплив висоти кристалітів L_c пірографіту на його межу міцності на вигин σ_B

| | | | | | | | | | |
|------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $L_c, \text{Å}$ | 75 | 80 | 85 | 90 | 93 | 95 | 100 | 105 | 110 |
| $\sigma_B, \text{МПа}$ | 20,0 | 22,3 | 23,7 | 24,3 | 24,5 | 24,4 | 24,1 | 23,4 | 21,5 |

За даними табл. 1 встановлено, що межа міцності на вигин σ_B має чіткий максимум, який складає 24,5 МПа за висоти кристалітів $L_c = 93 \text{ Å}$. Подальшими експериментами визначено, що межа міцності на вигин пірографіту практично

лінійно залежить від мікроструктурної деформації та зростає зі збільшенням зазначеного параметра (табл. 2). Зростання міжплощинної відстані пірографіту супроводжується незначним зниженням межі міцності на вигин σ_B (табл. 3).

Таблиця 2 – Вплив мікроструктурної деформації $\varepsilon_{\text{зал}}$ на межу міцності на вигин пірографіту σ_B

| | | | | | | | |
|--|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\varepsilon_{\text{зал}} \cdot 10^{-2}, \%$ | 0,40 | 0,45 | 0,50 | 0,55 | 0,60 | 0,65 | 0,70 |
| $\sigma_B, \text{МПа}$ | 6,90 | 9,80 | 12,70 | 15,60 | 18,50 | 21,40 | 24,30 |

Таблиця 3 – Вплив міжплощинної відстані d_{002} на межу міцності на вигин пірографіту σ_B

| | | | | | | | |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $d_{002}, 10^{10} \text{ м}$ | 3,400 | 3,405 | 3,410 | 3,415 | 3,420 | 3,425 | 3,430 |
| $\sigma_B, \text{МПа}$ | 22,0 | 21,8 | 21,7 | 21,5 | 21,4 | 21,3 | 21,0 |

Залежність висоти кристалітів пірографіту L_c від швидкості руху потоку реакційних газів \mathcal{Q} (табл. 4): підпорядковується параболічному закону: максимальне значення зазначеного параметра відповідає величині $266 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ за швидкості руху потоку реакційних газів $140 \cdot 10^{-10} \text{ м/с}$. Одночасно висота кристалітів пірографіту збільшується від $210 \cdot 10^{-10}$ до $255 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ у діапазоні концентрації метану від $0,1 \cdot 10^{-6}$ до $2,1 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Слід зазначити наявність досить складного характеру залежності змінювання міжплощинної відстані пірографіту d_{002} від швидкості руху потоку реакційних газів \mathcal{Q} (табл. 4). Так, у інтервалі значень параметра $\mathcal{Q} = (120-160) \cdot 10^{-10} \text{ м/с}$ зафіксовано збільшення міжплощинної відстані пірографіту на $0,55 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, а в інтервалі його значень $(160-200) \cdot 10^{-10} \text{ м/с}$ – її пониження на $0,8 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

Таблиця 4 – Вплив швидкості руху потоку реакційних газів \mathcal{Q} на висоту кристалітів L_c , міжплощинну відстань d_{002} і швидкість осадження пірографіту $V_{\text{не}}$

| | | | | | | | | |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\mathcal{Q} \cdot 10^{-4}, \text{ м/с}$ | 80 | 100 | 120 | 140 | 160 | 180 | 190 | 200 |
| $L_c, 10^{-10} \text{ м}$ | 220 | 240 | 256 | 266 | 257 | 248 | 236 | 210 |
| $d_{002}, 10^{-10} \text{ м}$ | 3,4244 | 3,4252 | 3,4265 | 3,4305 | 3,4324 | 3,4275 | 3,4257 | 3,4246 |
| $V_{\text{не}} \cdot 10^{-10}, \text{ м/с}$ | - | 0,010 | 0,016 | 0,031 | 0,062 | 0,205 | 0,409 | 0,595 |

Зафіксовано наявність нелінійного зростання швидкості осадження пірографіту $V_{\text{не}}$ від $0,03 \cdot 10^{-10}$ до $0,19 \cdot 10^{-10} \text{ м/с}$ у інтервалі значень $\mathcal{Q} = (80-180) \cdot 10^{-10} \text{ м/с}$. Під час подальшого збільшення параметра \mathcal{Q} відбувається практично лінійне зростання швидкості осадження пірографіту.

Методами математичної статистики [11] отримано рівняння регресії залежності межі міцності на вигин пірографіту σ_B від рентгеноструктурних і механічних характеристик:

$$\sigma_u = -150,41 + 4,42L_c + 48,37d_{002} +$$

$$+ 22,36 \varepsilon_{\text{зає}} - 17,92 d_{002}^2 - 10,06 \varepsilon_{\text{зає}}^2 - 0,02 L_c^2. \quad (4)$$

На значення фізико-технічних характеристик пірографіту значно впливає рівень залишкових мікроструктурних деформацій $\varepsilon_{\text{зал}}$. В свою чергу, параметр $\varepsilon_{\text{зал}}$ залежить від висоти кристалітів L_c , міжплощинної відстані d_{002} та товщини об'ємного пірографіту [12].

Регресійне рівняння, яке визначає рівень залишкових мікроструктурних деформацій $\varepsilon_{\text{зал}}$, можна подати як квадратичний поліном:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{св}} = & 1,7615 + 0,0013 L_c + 0,3300 d_{002} - 0,0666h + 0,5160 \cdot 10^{-5} L_c^2 - \\ & - 0,1360 d_{002}^2 + 0,7110 \cdot 10^{-3} h^2 - 0,0014 L_c \cdot d_{002} + 0,520 \cdot 10^{-4} L_c \cdot h + 0,0081 h \cdot d_{002}, \end{aligned} \quad (5)$$

де h – товщина пірографіту.

Дослідження триботехнічних характеристик пірографіту в умовах сухого тертя здійснювали за схемою «диск-колодка». Диск діаметром 50 мм виготовляли із сірого чавуну, зразки обох видів пірографіту виконували, з урахуванням їх анізотропії, у вигляді колодки розмірами 16x10x11 мм. Напрямок площини тертя відносно поверхні осадження складав 0, 45 і 90 кутових градусів.

Випробування зразків здійснювали на машині тертя СМТ-1М за стандартною методикою. Коефіцієнти тертя визначали за вимірним моментом тертя та заданим навантаженням на зразок.

Одержаних значень коефіцієнта тертя об'ємного та пластинчатих пірографіту наведено у табл. 5.

Таблиця 5 – Коефіцієнти тертя об'ємного та пластинчастого пірографіту

| Вид зразка пірографіту | Питомий тиск, МПа | Коефіцієнт тертя пірографіту залежно від кута нахилу напрямку площини тертя: | | |
|------------------------|-------------------|--|-------|-------|
| | | 0 | 45 | 90 |
| Об'ємний | 0,55 | 0,070 | 0,075 | 0,217 |
| | 0,80 | 0,192 | 0,200 | 0,500 |
| | 1,50 | 0,150 | 0,180 | 0,400 |
| Пластинчастий | 0,55 | 0,070 | 0,080 | 0,270 |
| | 0,80 | 0,192 | 0,225 | 0,360 |
| | 1,50 | 0,120 | 0,210 | 0,296 |

З аналізу одержаних результатів (табл. 5) виходить, що зі збільшенням питомого тиску коефіцієнт тертя змінюється суттєво нелінійно. Найбільше значення зазначеного параметра відповідає питомому тиску 0,80 МПа, збільшення якого до 1,50 МПа зумовлює зниження коефіцієнта тертя на 21-37 % у площині осадження, на 6-10 % під кутом 45° і на 18-20 % під кутом 90°.

Максимальне значення коефіцієнта тертя відповідає площині ковзання, що спрямована перпендикулярно до поверхні осадження. У цьому напрямі пірографіт не має самозмашувальної спроможності, що спричинено зрушенням базових вуглецевих площин одна до одної.

Для площин ковзання, що розташовано під кутом 45°, з'являється можливість для зрушення окремих базових вуглецевих поверхонь. Міжплощинна міцність у пірографіту практично порівнюється з рівнем залишкових напружень. Поява сили тертя, що спрямована паралельно

або під невеликим кутом до базових вуглецевих шарів, створює умови їх відривання на окремих мікроділянках, а також зумовлює появу явища самозмашування та зниження коефіцієнта тертя практично у 2,0-2,5 разів.

У разі збігання площини ковзання з поверхнею осадження пірографіту реалізується механізм самозмашування та коефіцієнт тертя має мінімальне значення.

Висновки. Виявлено відмінності у структурі конусів зростання та їх розташування для пластинчастого й об'ємного пірографіту. Вивчено залежності межі міцності на вигин пірографіту від його рентгеноструктурних характеристик. Встановлено вплив швидкості руху потоку реакційних газів під час осадження пірографіту на швидкість його осадження, міжплощинну відстань і висоту кристалітів. Визначено коефіцієнти тертя для об'ємного та пластинчатого пірографіту залежно від нахилу поверхні тертя до площини осадження.

Бібліографічний перелік

1. **Свойства конструкционных материалов на основе углерода** [Текст] : справочник; под ред. В. М. Соседова. – М. : Машиностроение, 1975. – 335 с.
2. **Федосеев, Д. В.** Гетерогенная кристаллизация из газовой фазы [Текст] / Д. В. Федосеев, Р. К. Жучков, А. Г. Гривцов. – М. : Наука, 1978. – 100 с.
3. **Марьясин, И. А.** Кинетика роста углеродной поверхности в интервале температур 1400-1700 °С [Текст] / И. А. Марьясин, П. А. Теснер // Доклады АН СССР. – 1961. – Т. 140, № 6. – С. 1121-1124.
4. **Городецкий, А. Е.** Структура тонких пленок пироуглерода, полученных из метана [Текст] / А. Е. Городецкий, П. А. Теснер // Доклады АН СССР. – 1972. – Т. 203, № 6. – С. 1336-1338.

5. **Лехницький, С. Г.** Теория упругости анизотропного тела [Текст] / С. Г. Лехницький. – М. : Наука, 1977. – 415 с.
6. **Гурин, В. А.** Кристаллическая структура пирографита и каталитически осажденного углерода [Текст] / В. А. Гурин, Н. С. Полтавцев, И. В. Гурин // Вопросы атомной науки и техники. – 2006. – № 4. – С. 195-199.
7. **Гурин, И. В.** Исследование особенностей термоградиентного газофазного уплотнения пироуглеродом пористых сред с использованием сжиженных углеводородных газов [Текст] / И. В. Гурин, О. Г. Капленко, В. В. Колосенков // Вопросы атомной науки и техники. – 2004. – № 3. – С. 127-129.
8. **Скачков, В. А.** Исследование остаточного напряженного состояния в пластинчатом пирографите [Текст] / В. А. Скачков, В. И. Иванов // Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и образовании. – Одесса : ИМФ Украины. – 2008. – Т. 4. – С. 43-45.
9. **Скачков, В. А.** Анализ методов газофазного уплотнения пористых углеродных композитов [Текст] / В. А. Скачков // Металлургия : научные труды Запорожской государственной инженерной академии. – Запорожье : РИО ЗГИА, 2003. – Вып. 7. – С. 70-77.
10. **Румшинский, Л. З.** Математическая обработка результатов экспериментов [Текст] / Л. З. Румшинский. – М. : Наука, 1971. – 192 с.
11. **Скачков, В. О.** Про структурно-механічні характеристики пирографіту [Текст] / В. О. Скачков, В. І. Иванов, О. Р. Бережна, Т. М. Нестеренко // Wykzstalenie i nauka bez granicy-2018. Materials of XIV International research and practice conference. – 07.12-15.12.2018. – Przemysl, 2018. – Vol. 19. – P. 18-19.

Скачков Виктор Алексеевич, доктор технических наук, профессор кафедры металлургии, Запорожская государственная инженерная академия (Украина, Запорожье). E-mail: vaskachkov@ukr.net

Иванов Виктор Ильич, старший научный сотрудник кафедры автоматизированного управления технологическими процессами, Запорожская государственная инженерная академия (Украина, Запорожье). E-mail: vitas1850@gmail.com

Нестеренко Татьяна Николаевна, кандидат технических наук, доцент кафедры металлургии, Запорожская государственная инженерная академия (Украина, Запорожье). tan-nesterenko@ukr.net

Бережная Ольга Руслановна, кандидат технических наук, доцент кафедры металлургии, Запорожская государственная инженерная академия (Украина, Запорожье). E-mail: belargor@ukr.net

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПИРОГРАФИТА

Выполнен комплекс экспериментов по изучению физико-технических характеристик объемного и пластинчатого пирографита. Установлено влияние скоростей потока реакционных газов в процессе осаждения пирографита на скорость его роста, межплоскостное расстояние и высоту кристаллитов, а также влияние микроструктурных деформаций, межплоскостного расстояния и высоты кристаллитов на предел прочности на изгиб пирографита.

Ключевые слова: пластинчатый и объемный пирографит, микроструктурная деформация, межплоскостное расстояние, высота кристаллитов, предел прочности на изгиб, коэффициент трения

Skachkov Victor, doctor of technical sciences, Professor of Metallurgy Department, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Ukraine, Zaporizhzhia). E-mail: vaskachkov@ukr.net

Ivanov Victor, Senior Staff Scientist of the Department of Automated Control by Technological Process, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Ukraine, Zaporizhzhia). E-mail: vitas1850@gmail.com

Nesterenko Tatiana, candidate of technical sciences, Associate Professor of Metallurgy Department, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Ukraine, Zaporizhzhia). E-mail: tan-nesterenko@ukr.net

Berezhnaya Olga, candidate of technical sciences, Associate Professor of Metallurgy Department, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Ukraine, Zaporizhzhia). E-mail: belargor@ukr.net

SOME PHYSICAL AND TECHNICAL PARAMETERS OF PYROGRAPHITE

The row of physical and technical parameters for volume and laminar pyrographite is studied. Influence of flowrates of reaction gases in the deposition process for pyrographite on speed of its height, interplanar spacing and height of crystallines is set, and also influence microstructure deformations, interplanar spacing and height of crystallines on tensile of pyrographite strength on a bend is set. On the diffractometer of ДРОН-2У (determined interplanar spacing the method of X-ray analysis, height of кристалітів and also level of remaining microstructure deformations (hall. interplanar spacing d_{002} was calculated with the use of Bregg-Vulf/ Sizes of crystallines of pyrographite determined with the use Selyakov-Sherrer formulas. By the methods of mathematical statistics equation of regression of dependence of border of durability on the bend of pyrographite (ln from x-ray and mechanical descriptions is got. Regressive equation which determines the level of remaining microstructure deformations (hall can be given as a quadratic polynomial. Researches of триботехнічних descriptions of pyrographite in the conditions of dry friction carried out on a chart shoe "disk-

tree". Disk with diameter a 50 mm made from grey cast-iron, the samples of both types of pyrographite executed, taking into account their anisotropy, as a shoe tree by the sizes of 16x10x11 mm. Direction of plane of friction in relation to the surface of deposition folded 0, 45 and 90 angular degrees. The maximal value of coefficient of friction answers a slickenside which is directed athwart to the surface of deposition. In this direction of pyrographite does not have the lubricating opportunity that it is caused by the change of datum carbon planes in relation to each other. For slickensides, that it is located under the corner of 45 (, possibility appears for the change of separate base carbon surfaces. interplanar durability in pyrographite is practically compared to the level of remaining tensions. Appearance of force of friction, which is directed in parallel or under a small corner to the base carbon layers, creates the terms of their tearing away on separate microsections, and also predetermines appearance of the phenomenon of self-lubricating and decline of coefficient of friction practically in 2,0-2,5 times. In the case of running back of slickenside with the surface of deposition of pyrographite the mechanism of самозмащування and coefficient of friction will be realized has a minimum value.

Key words: laminar and volume pyrographite, microstructure deformation, interplanar spacing, height of crystallines, tensile strength on a bend, coefficients of friction

Стаття надійшла до редакції 16.01.2019 р.
Рецензент, проф. Г.О. Колобов