Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«МИРЭА – Российский технологический университет»

РТУ МИРЭА

ЛЕКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ (ПРЕЗЕНТАЦИИ К ЛЕКЦИОННЫМ МАТЕРИАЛАМ)

Химическая технология углеродных материалов

Уровень **магистратура**
(бакалавриат, магистратура, специалитет)

Форма обучения **очная**
(очная, очно-заочная, заочная)

Направление(-я) подготовки **18.04.01 «Химическая технология»**
(код и наименование)

Институт **тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова (ИТХТ имени М.В. Ломоносова)**
(полное и краткое наименование)

Кафедра **Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива им. Башкирова А.Н. (ТНХС и ИЖТ)**
(полное и краткое наименование кафедры, реализующей дисциплину (модуль))

Лектор **д.т.н., ст.н.с. Бейлина Наталия Юрьевна**
(сокращенно – ученая степень, ученое звание; полностью – ФИО)

Используются в данной редакции с учебного года **2019/20**
(учебный год цифрами)

Проверено и согласовано «____» _____20___г.

(подпись директора Института/Филиала с расшифровкой)

Москва 2019 г.

Лекция 1

Углеродные материалы. Основные понятия и определения. Области их применения

- Содержание углерода в земной коре 0.12÷0.5 % масс.
- Содержание углерода в живом веществе 18÷46 % масс.
- Содержание углерода в древесине ~50 % масс.
- Содержание углерода в нефти 83÷87 % масс.
- Содержание углерода в антраците ~96 % масс.

- **Углеродный материал** – твердый материал, который состоит в основном из углерода, имеющего графитоподобную структуру различной степени упорядочения

УГЛЕРОД
Алмазные материалы
Углеродные материалы
Искусственные
Природные
Карбонизованные
Графитированные
Углеродные волокна
Сажа
Коксы
Пирографит
Графитированный кокс
Стеклоуглерод
Пироуглерод
Графитированная углекерамика
Карбонизованная углекерамика
Графитированные волокна

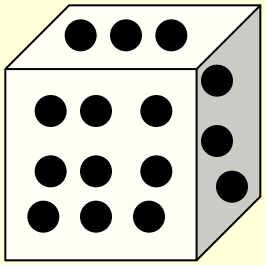
Композиционные материалы на основе углерода

- Материал, свойства которого можно проектировать заранее
- Материал с гетерогенной структурой
- Материал, состоящий из нескольких компонентов, по принципу «твердое в твердом»
- Материал считается композиционным, если удовлетворяет условиям:
  - Продукт деятельности человека;
  - Представляет сочетание, по меньшей мере, двух химически разнородных фаз с четкой границей раздела фаз между ними;
  - Образован объемным сочетанием компонентов;
  - Обладает свойствами, которых не имел ни один из составляющих его компонентов

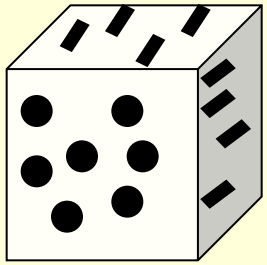
- **КМ** – материалы природного или искусственного происхождения, образованные объемным сочетанием **двух** или более **компонентов** с четко выраженной внутренней границей раздела фаз между ними, и обладающие свойствами, которых не имел ни один из составляющих их компонентов в отдельности

Теоретические основы создания **КМ**

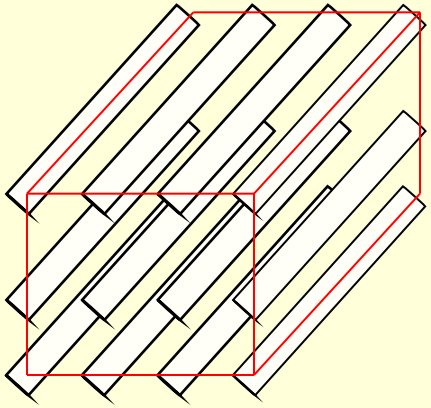
- Компонент КМ, непрерывный во всем объеме материала – матрица
- Компонент распределенный в матрице - наполнитель



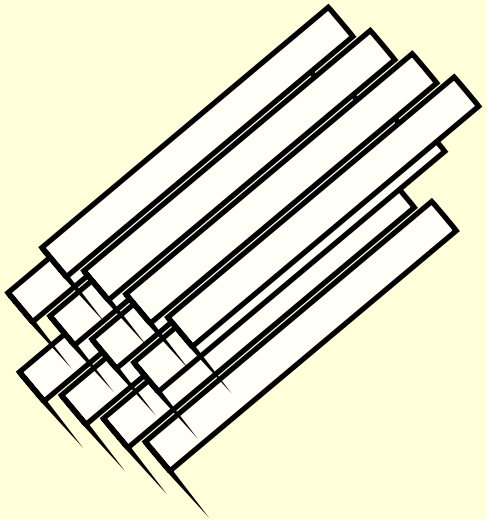
- По размеру частиц наполнитель делится на
- порошковый (d>1 мкм). Материал – макрокомпозиционный.
- дисперсный ($d=10^{-6}\div10^{-8}$ м). Материал – микрокомпозиционный

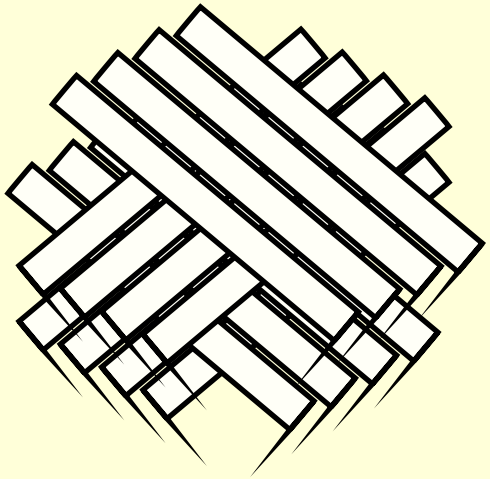


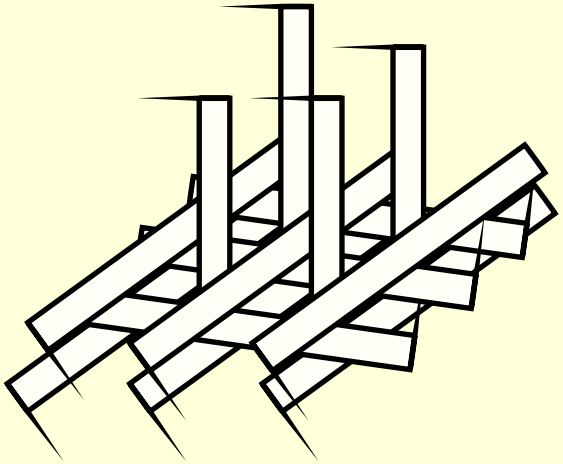
- По форме наполнитель
- Зернистый
- Волокнистый (l/d>>1)
- Дискретный (l/d=10÷1000)
- Непрерывный ($l/d\to\infty$)

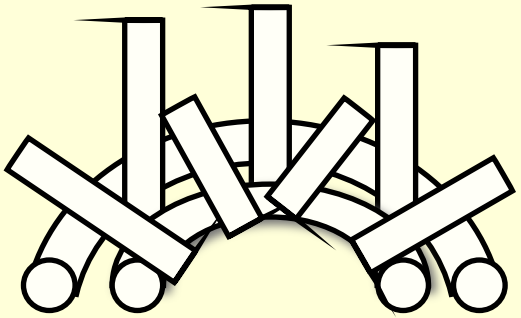


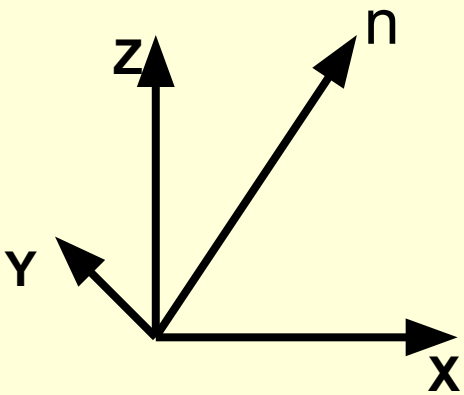
Теоретические основы создания **КМ**





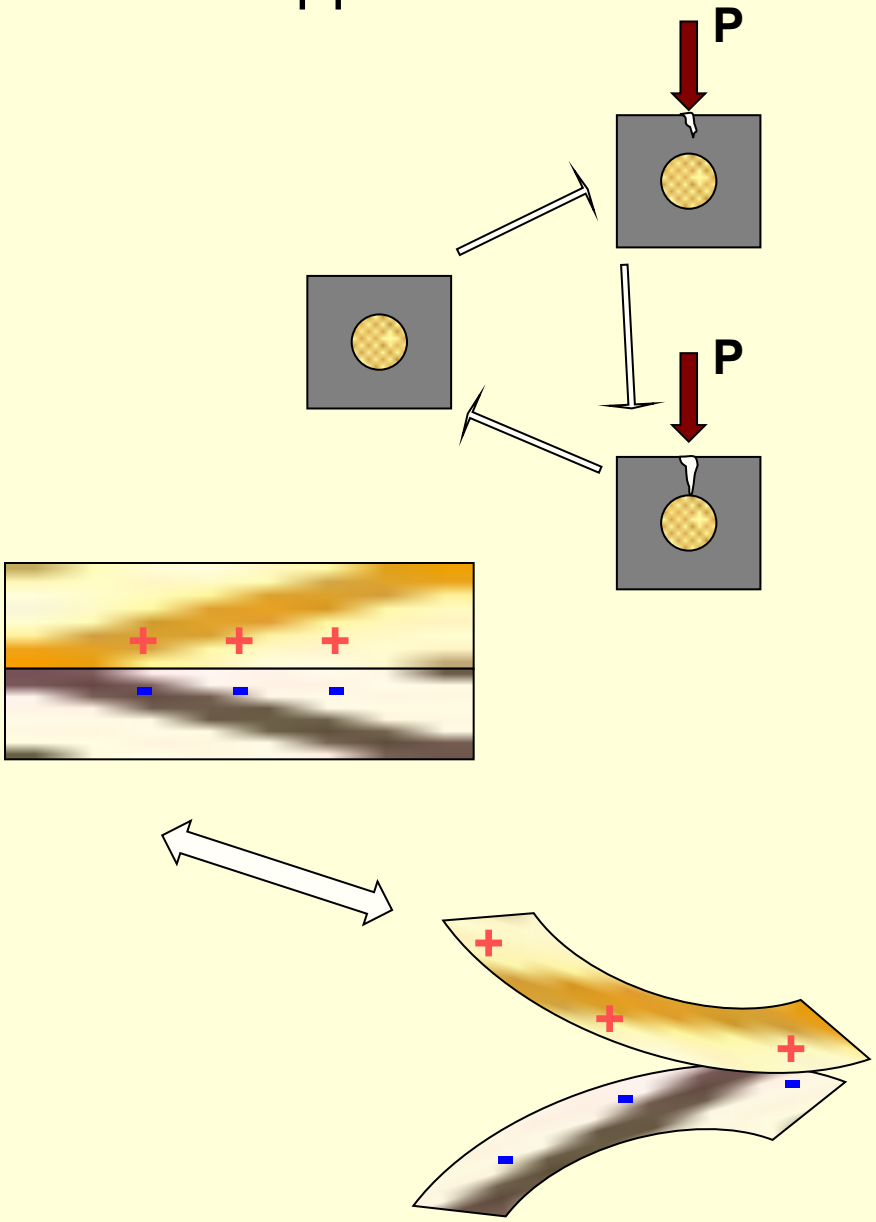






Теоретические основы создания **КМ**

- Функции наполнителя в КМ
- Придание изделию прочностных или иных функциональных свойств
- Функции матрицы в КМ
- Формирование изделия;
- Связывание элементов наполнителя в единое целое;
- Восприятие внешнего воздействия и, через внутренние границы раздела фаз, перераспределение его по элементам наполнителя;
- Предохранение элементов наполнителя от деградации.



Применение КМ

- Масса самолета 100%
- Масса планера 30%
- Топливо 30-35%
- Двигатель, оборудование 20%
- Коммерческая нагрузка 15-20%
- Снижение массы планера на 1 кг приводит к снижению общей массы самолета на 3-7 кг.

Норма пробега автомобиля на 1 л бензина (США)

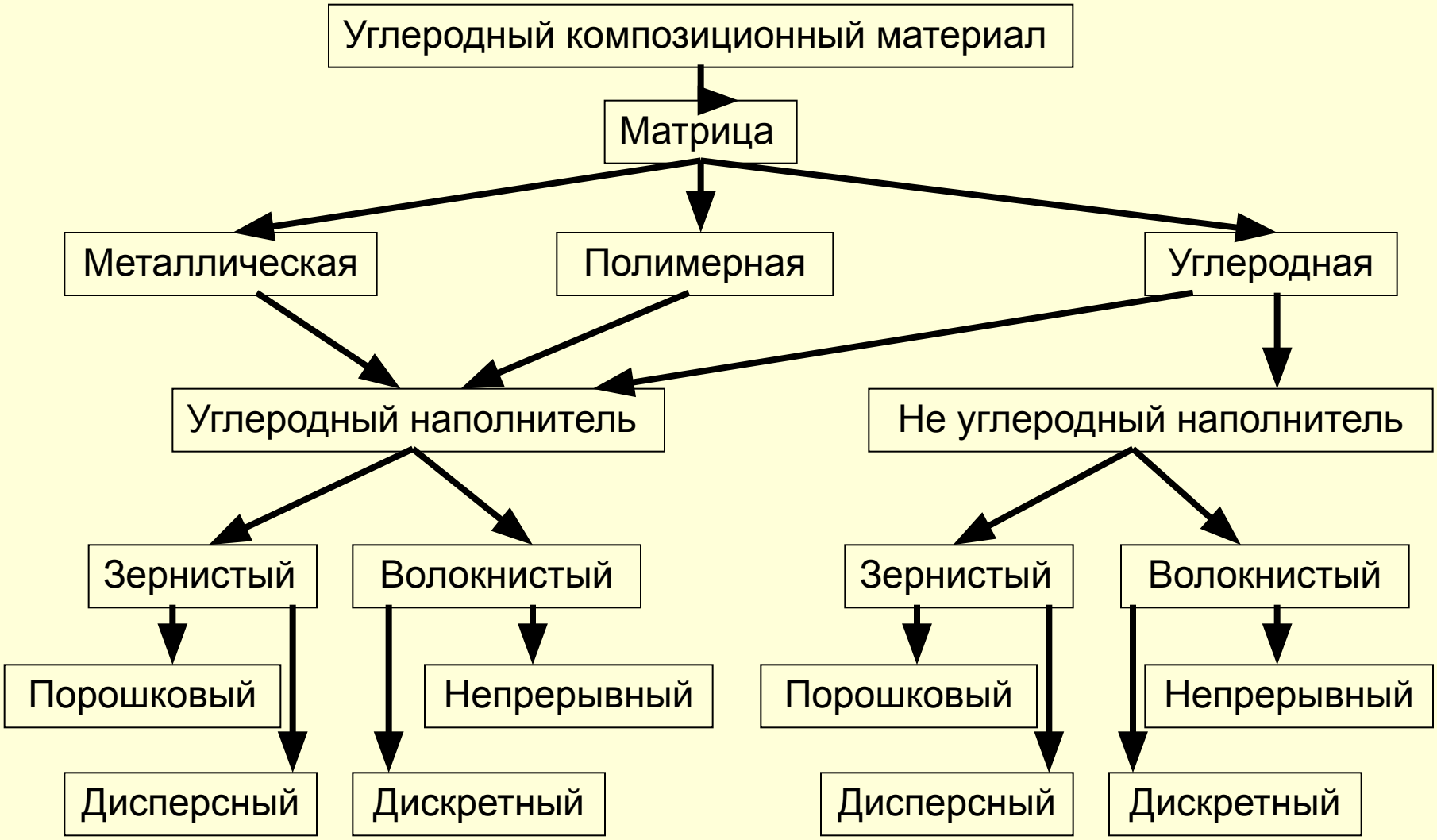
- 1978 г. 7,6 км
- 1985 г. 11,6 км
- За каждые 4,2 м, которые автомобиль не доезжает до нормы, кампания платит налог в 5$ с каждого выпускаемого автомобиля.

- Экономический эффект снижения массы на 1 кг ($)
- Самолет 150
- Вертолет 300
- Ракета 1000
- Спутник 10000
- Сложный космический аппарат 50000

КМ на основе углерода

Сравнительные характеристики конструкционных материалов, применяемых в самолетостроении					
Материал	Плотность, кг/м^3	Удельная прочность, МПа	Удельный модуль упругости, ГПа	Энергозатраты на производство 1 кг, Квт*час.	
				материала	изделия
Сталь	8,0	137	26	35	220
Алюминий	2,8	167	25	50	390
Титан	4,5	206	25	190	1550
Эпоксидный углепластик	1,6	1470	83	33	75

Классификация КМ



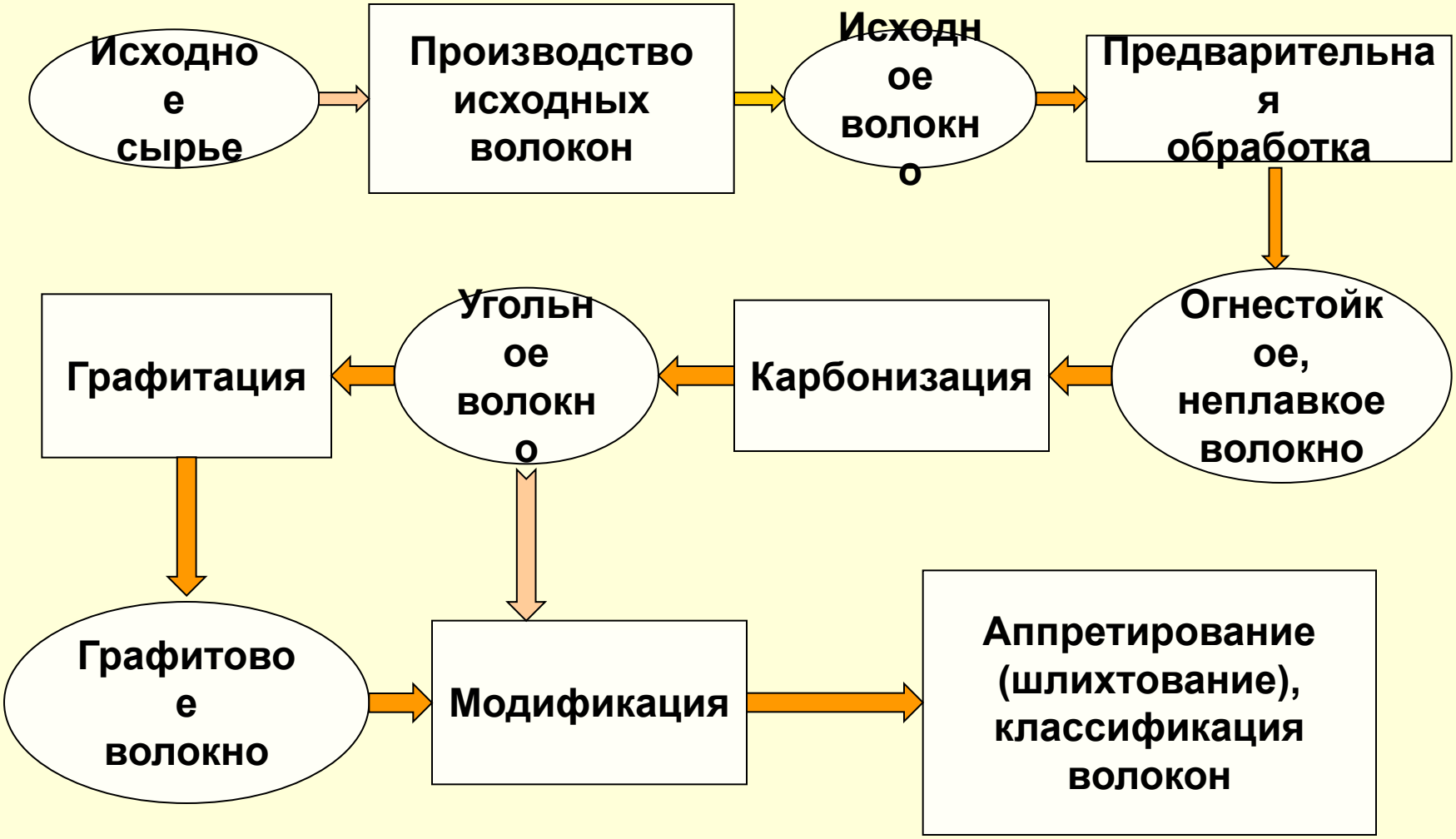
Свойства высокопрочных, жаростойких волокон

Тип волокна	Диаметр филамента, мкм	$T_{пл}$, ^oC	Плотность, г/см^3	Прочность при растяжении, мПа	Модуль упругости, гПа
Стеклянное	10	700	2,5	3500	70
Кварцевое	35	1660	2,7	3500-5000	100
Борное	115	2300	2,65	2000-4000	350-450
Вольфрамовое	13	3400	19,4	3000-4000	410
Угольное	8-10	3650	1,6	2500-3500	250-300
Графитовое	5-7	3650	2,0	2000-2500	400-500

Углеродные волокна

- Относятся к гомогенно-неграфитизирующемуся углероду.
- Кроме углерода содержатся и другие атомы.
- В основе лежат молекулы гетерополиконденсата высокомолекулярных соединений, длиной до нескольких тысяч нм
- В основе лежит фибриллярное строение
- Из кристаллитов углерода турбостратной структуры, связанных между собой Ван-дер-Ваальсовыми силами, формируются микрофибриллы (первая ступень надмолекулярной структуры); средний диаметр микрофибрилл – 5-10 нм.
- Микрофибриллы, связанные ковалентными сшивками, формируют надмолекулярное образование второго порядка – фибриллы.
- Диаметр фибрилл – 50-100 нм
- Между микрофибриллами остаются игловидные поры, ориентированные вдоль оси волокна. Диаметр пор – 0,3-0,7 нм, длина – 20-30 нм.
- Между фибриллами в волокне существуют более крупные поры
- Внутренняя часть волокна не имеет такой упорядоченной структуры.

Блок-схема производства углеродных волокон



Получение вискозных волокон

- Сырье:
- Целлюлоза;
- Едкий натр;
- Сероуглерод;
- Серная кислота
- Технология:
- Обработка рыхлой массы целлюлозы 18% раствором NaOH;
- Отжим избытка щелочи, измельчение рыхлой массы и выдержка при 25-30 ^{o}C 10-30 часов (частичная деструкция целлюлозы – процесс мерсеризации, образование щелочной целлюлозы);
- Обработка щелочной целлюлозы сероуглеродом с образованием натриевой соли сложного кислого эфира целлюлозы и дитиоугольной кислоты (ксантогенирование);

$C_6H_9O_5Na+CS_2 \leftrightarrow NaS\text{-}CS\text{-}O\text{-}C_6H_9O_4$

- Растворение ксантогената целлюлозы в 10% растворе NaOH – получение прядильного раствора вискозы;
- Выдержка прядильного раствора при 14-16 ^{o}C 10-20 часов;
- Выдавливание вискозы в ванну, содержащую H_2SO_4, Na_2SO_4, $ZnSO_4$

$NaS\text{-}CS\text{-}O\text{-}C_6H_9O_4+H_2SO_4 \rightarrow$
$\rightarrow C_6H_9O_4OH+CS_2+Na_2SO_4$

Получение полиакрилонитрильных волокон

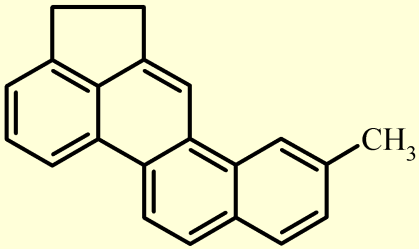
- Акрилонитрил (нитрил акриловой кислоты) CH_2=CHCN. Бесцветная жидкость с резким запахом. $T_{кип}$=77,3 ^oC, $T_{пл}$=-83, 5 ^oC
- Получают окислительным аммонолизом пропилена

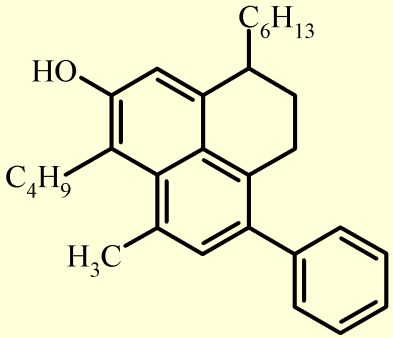
$$CH_2CHCH_3+NH_3+1.5O_2 \rightarrow CH_2CHCN+3H_2O$$

- Катализаторы на основе Bi, Te, Ce, Sb. U, Sn, Fe
- Температура 400-485 ^oC
- Выход – 75-80 % на пропилен
- Полиакрилонитрил получают эмульсионной (суспензионной или лаковой) полимеризацией акрилонитрила.
- Методы формования волокон различаются исходным полимером (гомополимер или сополимер); растворителем; технологией получения прядильного раствора (растворение полимера или полимеризация мономеров); составом осадительной ванны (водные или органические растворы)
- Свойства волокон зависят, г.о., от параметров их вытягивания и тепловой обработки.
- При производстве ПАН волокон обычно используют сополимеры (легче растворяются), но, для производства углеродных волокон, предпочтительнее гомополимеры ПАН

Получение пековых волокон

- **Пеки** – остаточные продукты переработки смол коксования каменных углей и нефтяных остатков





- Различают пеки изотропные и анизотропные.
- Мезофазные (анизотропные) пеки получают нагреванием обычных (изотропных) пеков до 360-380 ^{o}C и длительной выдержкой при этой тепературе. В результате формируется мезофаза, из которой можно получать высокопрочные и высокомодульные углеродные волокна.
- Пековые волокна формуют продавливая расплав пека через фильеру.

Предварительная обработка волокон

Вискозные волокна

$C_6(H_2O)_5 \rightarrow 5CO + CH_4 + 3H_2$

- Отмывка вискозного волокна органическими растворите-лями (бензолом эфиром и др.,) содержащими ПАВ. Содержание ПАВ ~0,01÷0,5 %;

  Одновременно удаляются соли, попавшие при формовании. Содержание солей после отмывки – 10÷20 ppm.
- Пропитка волокон водными растворами $Na_2B_4O_7$, H_3BO_3, PCl_5, $(NH_4)H_2PO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl, $AlCl_3$.

  Концентрация растворов - 10÷30 %.

  Содержание добавки (соли) в волокне после пропитки - 2÷3%.
- Сушка ~ 15 часов при ~100 ^oC.
- Термообработка на воздухе при ~230 ^oC в течение ~30 минут.

Пековые волокна

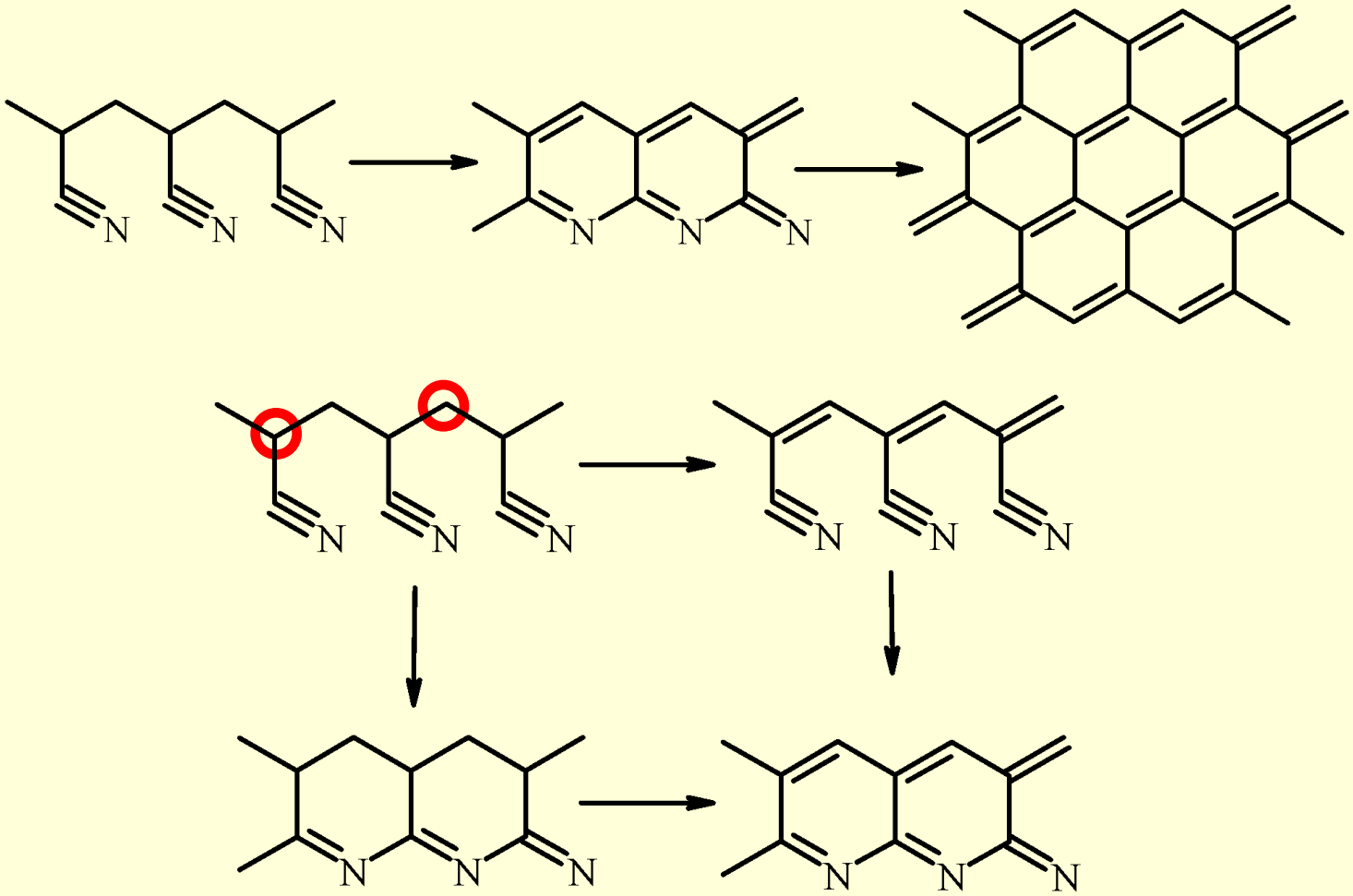
$2Ar\text{-}CH_2\text{-}Ar\text{-}CH_3 \rightarrow 2Ar\text{-}CO\text{-}Ar\text{-}CHO$

$2Ar\text{-}CO\text{-}Ar\text{-}CHO \rightarrow 2Ar\text{-}CO\text{-}Ar\text{-}COOH$

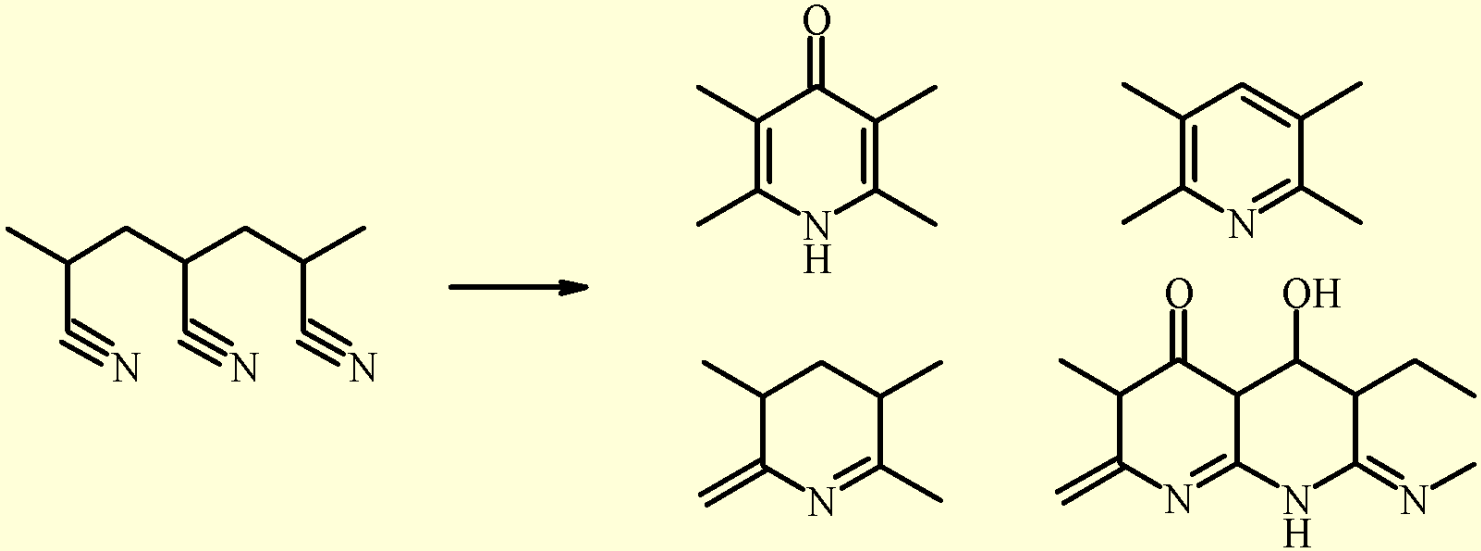
$2Ar\text{-}CO\text{-}Ar\text{-}COOH \rightarrow Ar\text{-}CO\text{-}Ar\text{-}CO\text{-}Ar\text{-}CO\text{-}Ar\text{-}$

- Температура начала процесса на 10-20 ^oC ниже температуры плавления волокна. Поднимают до 200-280 ^oC.
- Продолжительность 1÷4 часа.
- Окислитель воздух или его смесь с оксидами азота

Предварительная обработка ПАН волокон

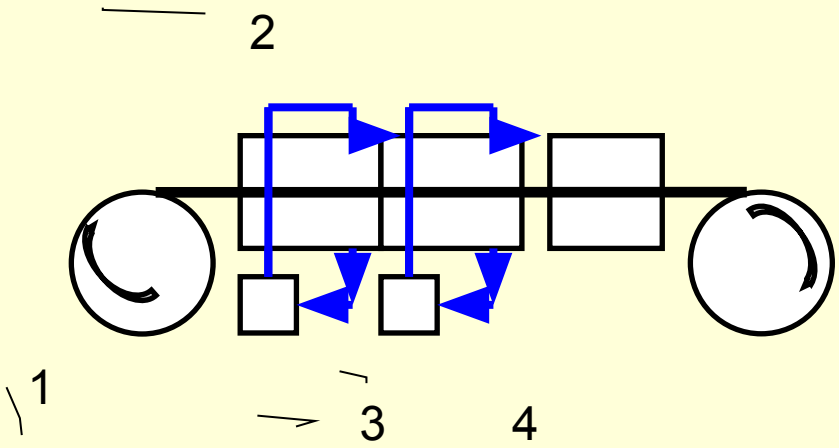


Предварительная обработка ПАН волокон



- Температуры окисления: до 200 ºС, 200-250 ºС и 250-375 ºС;
- Продолжительность окисления 1÷24 часа;
- $SnCl_4$, $TiCl_4$, $PbCl_4$, $SnBr_4$ и др. катализируют циклизацию ПАН;
- Вытягивание волокон на стадии их окисления увеличивает прочность и модуль упругости углеродных волокон;
- Скорость образования лестничных структур из сополимеров ПАН ниже, чем из мономеров;
- В результате окисления волокна приобретают черный цвет и становятся неплавкими.

Аппаратурное оформление стадии окисления исходных волокон



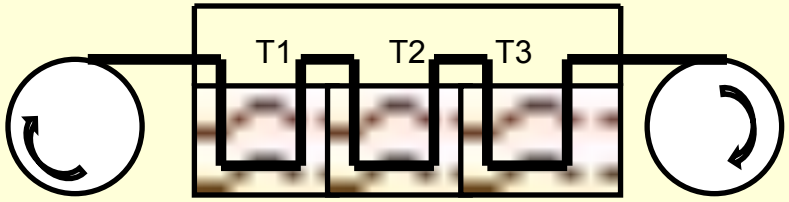


Схема аппарата с жидким теплоносителем

1. Транспортер
2. Печь окисления
3. Система рециркуляции газа
4. Печь высокотемпературной обработки