

## ОЦЕНКА ТОЛЩИНЫ МЕЖФАЗНОГО СЛОЯ ПЕКА НА ПОВЕРХНОСТИ ЗЕРЕН НАПОЛНИТЕЛЯ

© \*В.М. Шмалько<sup>1</sup>, к.т.н., В.В. Карчакова<sup>2</sup>,

Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИИ)» 61023, г. Харьков, ул. Веснина, 7, Украина

В.Н. Рубчевский<sup>3</sup>, С.А. Овчинникова<sup>4</sup>

ПАО «ЗАПОРОЖКОКС», 69600, г. Запорожье, ул. Диагональная, 4, Украина

<sup>1</sup> Шмалько Владимир Михайлович, канд. тех. наук, зам. дир. по научной работе в обл. УСКИ, e-mail: v.shmalko@gmail.com<sup>2</sup> Карчакова Валерия Валериевна, ст. науч. сотр. e-mail: post@ukhin.org.ua<sup>3</sup> Рубчевский Валерий Николаевич, генеральный директор, канд. техн. наук, e-mail: Valery.Rubchevskiy@zaporozhcoke.com<sup>4</sup> Овчинникова Светлана Александровна, зам. ген. директора по качеству, нач. ЦЗП e-mail: Svetlana.Ovchinnikova@zaporozhcoke.com

При карбонизации пековых композитов существует тройная система: кокс-наполнитель, кокс межфазного слоя (МФС) и кокс из пека-связующего. Для карбонизованных композитов при избытке пека-связующего более вероятно когезионное разрушение по коксу из пека. В области оптимального соотношения пек-наполнитель существует двухфазная система кокс из пека, находящегося в МФС и при разрушении композита более вероятно когезионное разрушение по МФС а не адгезионный отрыв слоя. В статье в рамках модели сферических зерен наполнителя выведена формула для оценки толщины МФС пека на поверхности зерен наполнителя. Расчеты по формуле подтверждены измерениями по снимкам со сканирующего электронного микроскопа (СЭМ).

Ключевые слова: пек, наполнитель, связующее, смачивание, межфазный слой, поверхность.

\*\*\*\*\*

Известно, что в пековой матрице, как и в полимерной, на поверхности наполнителя образуется межфазный слой (МФС) [1]. Четкой границы между МФС и пековой матрицей не существует, но установлено, что обычно надмолекулярная организация МФС отличается от надмолекулярной организации связующего, заполняющего остальной объем матрицы, вязкоупругие характеристики которого после отверждения при спекании близки к вязкоупругим характеристикам ненаполненного связующего [2]. Различие надмолекулярной организации этих частей связующего может заключаться в разной степени молекулярной ориентации, упаковке и, возможно, плотности сшивки. Существование межфазных слоев оказывает сильное влияние на механические свойства пековых композитов, как и в случае полимерных. Таким образом, при карбонизации пековых композитов существует тройная система: кокс-наполнитель, кокс межфазного слоя и кокс из пека-связующего (рис. 1, а).

Зависимость прочности спеченных композиций пек-наполнитель от содержания в них наполнителя имеет экстремальный характер. По мере увеличения доли наполнителя в системе связующее-наполнитель растет доля пека в граничном слое, который при спекании дает более прочный кокс, чем кокс из пека без наполнителя. Увеличение доли кося из МФС в пековой матрице дает вклад в повышение прочности композита. При оптимальных соотношениях наполнитель-связующее (в точке максимума прочности композита), полагаем, существуют только два компонента – кокс из МФС и кокс-наполнитель (рис. 1, б).

При разрушении композита происходит когезионное разрушение МФС и его адгезионного контакта с наполнителем. Вероятность разрушения адгезионного соединения строго вдоль межфазной границы крайне мала [3]. Можно полагать, что чисто адгезионный отрыв пековой пленки от поверхности наполнителя не реализуется, особенно если учесть, что из-за шероховатости поверхности зерен наполнителя часть пека проникает в открытые поры наполнителя и при карбонизации там затвердевает.

При дальнейшем увеличении доли наполнителя в композите его прочность падает. Поскольку площадь контакта МФС с наполнителем остается приблизительно постоянной, то и усилие разрушения этого контакта остается постоянным. Прочность этого контакта представляет собой тангенс угла наклона ниспадающего участка, аппроксимированного прямой. Экстраполяция прямой на ось прочности дает нам величину когезионной прочности МФС, свободного от наполнителя и пор (поры с некоторыми оговорками допустимо рассматривать как низко модульный наполнитель). Полагаем, что в первом приближении эти величины дают информацию о спекаемости пека и его спекающей способности [4-7].

\* Автор для корреспонденции

Таким образом, при избытке пека-связующего наиболее вероятно когезионное разрушение композита по коксу из пека-связующего, а с увеличением количества наполнителя до того момента, когда все связующее окажется в граничном слое, растет вероятность когезионного разрушения по МФС.

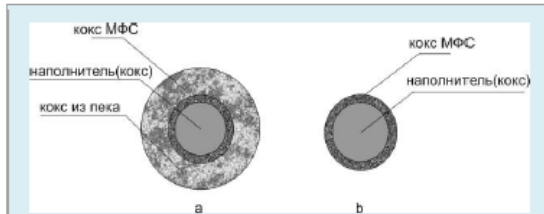


Рис. 1 Структура пековых композитов: а – при избытке пека; б – при оптимальном соотношении пек-наполнитель

Зная соотношение пек-наполнитель в области максимума прочности пеко-коксовой композиции можно рассчитать толщину пленки пека на зерне наполнителя, задавшись сферической моделью зерна наполнителя и полагая, что в области максимума прочности композиции расплавленный пек полностью покрывает поверхность зерен.

Для этого необходимо определить объем наполнителя  $V_{\text{нап.}}$ :

$$V_{\text{нап.}} = \frac{m_{\text{нап.}}}{\rho_{\text{нап.}}}; \quad (1)$$

где  $m_{\text{нап.}}$  и  $\rho_{\text{нап.}}$  – соответственно масса и плотность наполнителя. Зная объем одного зерна ( $R$  – радиус частиц наполнителя):

$$V_z = 4/3\pi R^3; \quad (2)$$

и его поверхность:

$$S_z = 4\pi R^2; \quad (3)$$

определяем количество зерен наполнителя  $n$ :

$$n = V_{\text{нап.}} / V_z. \quad (4)$$

и их общую поверхность:

$$S_{\text{общ}} = nS_z. \quad (5)$$

Поскольку в данной модели нами принято, что объем пека-связующего  $V_{\text{пека}}$

$$V_{\text{пека}} = \frac{m_{\text{пека}}}{\rho_{\text{пека}}} \quad (6)$$

распределяется (полагаем, равномерно) по всей поверхности зерен наполнителя, то толщина пленки пека  $l$  будет равна:

$$l = V_{\text{пека}} / S_{\text{общ}} \quad (7)$$

Проведя соответствующие подстановки, получим:

$$l = \frac{R}{3} \cdot \frac{m_{\text{пека}}}{m_{\text{нап.}}} \cdot \frac{\rho_{\text{нап.}}}{\rho_{\text{пека}}} \quad (8)$$

или используя диаметр частиц наполнителя  $D$ :

$$l = \frac{D}{6} \cdot \frac{V_{\text{пека}}}{V_{\text{нап.}}} \quad (9)$$

Данная модель смачивания углеродного наполнителя жидким пеком для сферических зерен может быть использована после соответствующих поправок и для зерен несферической формы, используя расчеты эквивалентного диаметра зерна [8]. Следует отметить, что с увеличением диаметра частиц наполнителя возрастает и его масса, которая в формуле (8) находится в знаменателе. Поэтому увеличения толщины МФС не произойдет.

В реальных условиях формирования поверхности контакта наполнителя с жидким связующим значительную роль играют процессы диффузии адгезива в субстрат. Поэтому часть пека может проникать в поверхностный слой наполнителя благодаря, в том числе, и капиллярным явлениям.

Удаление летучих веществ из пека при его карбонизации также должно приводить к уменьшению толщины пленки МФС и к появлению из-за этого усадочных напряжений и дефектов. В результате усадка приводит к разрыву пленки. Т.е., карбонизованный до состояния полукокса пек может не полностью покрывать поверхность наполнителя.

Целью данной работы является оценка толщины МФС пека на поверхности наполнителя.



Рис. 2 Схема ячейки для испытания образцов на сдвиг

В данной работе испытывали прочность спекшихся пеков с углеродными наполнителями по методике, ранее описанной в работах [9]. Согласно методике, при комнатной температуре готовили смеси пека с наполнителями массой 2 г в соотношениях наполнитель-пек последовательно увеличивающихся от 1:1 до 15:1. Размеры зерен наполнителя и пека составляли 0,2 мм. Полученные смеси загружали в ячеистую керамическую камеру с четырнадцатью цилиндрическими ячейками и

нагревали до температуры 450 °С со скоростью 10 °С/мин. Продолжительность изотермической выдержки при конечной температуре составляла 30 мин. После изотермической выдержки керамическую камеру охлаждали до комнатной температуры и извлекали из ячеек полученные цилиндрические образцы полукокса из пековых композиций с наполнителями.

Механические испытания прочности цилиндрических образцов на сдвиг проводили на испытательном оборудовании, описанном в [7]. Схема рабочей ячейки прибора для испытаний на сдвиг изображена на рис. 2.

В качестве наполнителя в нашей работе использовали сланцевый кокс с плотностью 2,1 г/см<sup>3</sup>, содержанием летучих веществ 6 % и влажностью 3 %.

В качестве связующего использовали пеки марок Б<sub>1</sub> и В, характеристика которых соответствует ГОСТ 10200-83.

В таблице приведены данные испытаний прочности на сдвиг спеченных образцов пековых композитов, полученных из пеков Б<sub>1</sub> и В со сланцевым коксом. Максимальные значения прочности пековых композитов для обоих пеков наблюдаются при соотношении пек-наполнитель 0,4 г/1,6 г. Расчет толщины МФС по формуле (8) дает следующие значения толщины МФС для обоих пеков:  $l = 0,01\text{мм} = 10\text{мкм}$

Значения прочности пековых композитов при различных соотношениях пек-наполнитель

Марка пека	Значения прочности (МПа) при соотношениях пек-наполнитель (г/г)						
	0,66:1,34	0,5:1,5	0,4:1,6	0,3:1,7	0,25:1,75	0,2:1,8	0,125:1,875
Б <sub>1</sub>	53,0	69,0	96,5	58,0	56,0	43,5	29,0
В	148,0	158,5	200,5	123,0	126,0	87,0	51,5

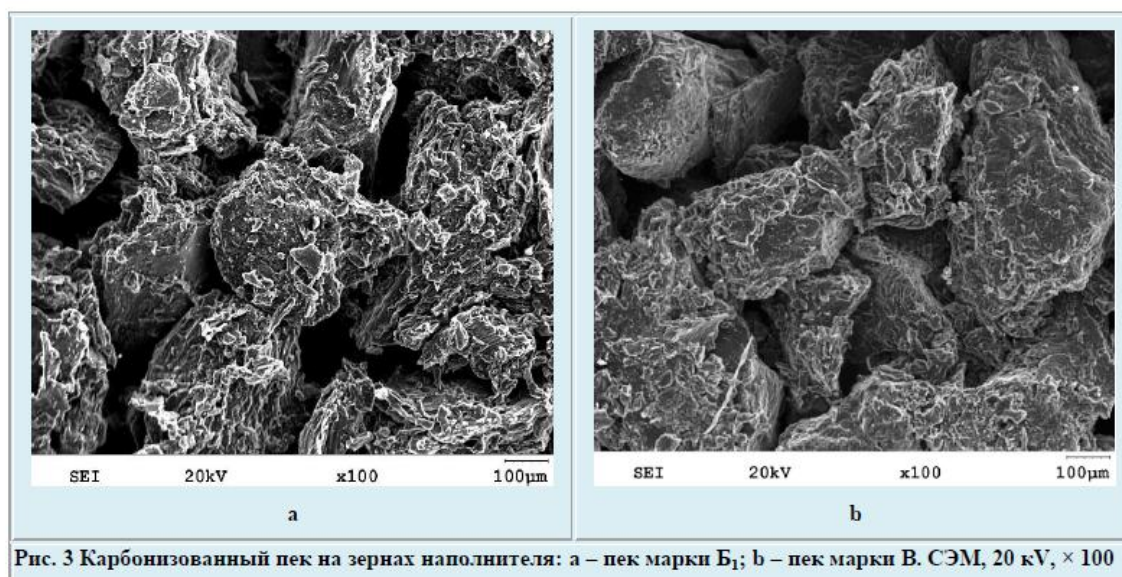


Рис. 3 Карбонизованный пек на зернах наполнителя: а – пек марки Б<sub>1</sub>; б – пек марки В. СЭМ, 20 кV, × 100

По микроснимкам со сканирующего электронного микроскопа можно наблюдать карбонизованные пеки на поверхности наполнителя (рис. 3). Измерения толщины слоев карбонизованного пека дает величины порядка 7-15 мкм, что близко к расчетам по формуле (9). Следует заметить, что МФС скорее всего не обнаруживается на снимках, но, предположительно,

видимые тонкие «чешуйки» карбонизованного пека сопоставимы с МФС по толщине.

По приведенным на рис. 3 снимкам также видно, что между зернами наполнителя не существует «углеродного скелета», а на поверхности зерен нет цельной пленки карбонизованного пека. Тем не менее, видны межзерновые «связки» из карбонизованного пека-связующего.

## Выводы

1. В рамках гетерогенной модели (кокс из пека-связующего-кокс МФС-кокс-наполнитель) выведена формула для оценки толщины МФС пека на поверхности наполнителя.

2. Расчет толщины МФС по формуле подтвержден определениями по снимкам СЭМ.

## Библиографический список

1. Auguie D. Formation of thin mesophase layers at the interface between filler and binder in prebaked anodes. Effect of mixing on mesophase / D.Auguie, M.Oberlin, A.Oberlin // Carbon. – 1981. – V. 19. – № 4– P. 211-284.

2. Нижегородов В.В. Структурная гетерогенность эпоксидной матрицы в однонаправленном стеклопластике / Материалы 77-й международной научно-технической конференции ААИ «Автомобиле- и тракторостроение в России: приоритеты развития и подготовка кадров». Секция 9. Техническая физика. 7-28 марта 2012г. – Москва: МГТУ «МАМИ». – С. 57-62.

3. Богданова Ю.Г. Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов. / Ю.Г.Богданова. – М.: Изд-во МГУ, 2010. – 68 с.

4. Карчакова В.В. Применение метода определения спекаемости и спекающей способности углей для характеристики каменноугольных пеков и углеродистых наполнителей. / В.В.Карчакова, М.А.Соловьев, В.М.Шмалько // Углехимический журнал. – 2013. – № 4 – С. 69.

5. Шмалько В.М. О возможности использования метода определения спекаемости и спекающей способности углей для оценки качества пеков / В.М.Шмалько // Углехимический журнал. – 2013. – № 3. – С. 32.

6. Шмалько В.М. Смачивающая и спекающая способность пека / В.М.Шмалько, В.В.Карчакова // Углехимический журнал. – 2014. – № 3-4. – С. 56.

7. Карчакова В.В. Определение активности наполнителя при спекании пековых композитов / В.В.Карчакова, А.В.Похилко, В.М.Шмалько // Кокс и химия. – 2014. – № 1 – С. 29-34.

8. Allen T. Particle Size Measurements / T.Allen. – Chapman & Hall, 1990. – 806 p.

9. Solovyov M. Testing of preliminary compacted coals and coal blends by a new method for determination of caking ability and caking power / M.Solovyov, V.Shmalko // Karbo. – 2009. – Wyd. Specjalne. – S. 68-71.

Рукопись поступила в редакцию 03.02.2015

---

**THE ESTIMATION OF THE PITCH INTERFACIAL LAYER THICKNESS ON THE GRAIN SURFACE OF CARBON FILLER**

© Shmalko V.M., PhD in technical sciences, Karchakova V.V. (SE "UKHIN"), Rubchevsky V.N., PhD in technical sciences, Ovchinnikova S.A. (PJSC "ZAPORIZHCOKE")

Carbonization of pitch composites leads to formation a triple system: coke-filler coke from interfacial layer (ISF) and coke from a pitch binder. For carbonized composites with an excess of pitch binder it is more likely cohesive failure of the coke pitch. In the optimum ratio of pitch-filler exists a two-phase system: filler and the pitch coke from IFS. The destruction of this composite more likely is a cohesive destruction of IFS and not peel adhesion layer. In an model of the spherical grains the formula was given for estimating the thickness of the IFS pitch on the surface of the grain filler. Calculations using the formula were confirmed by measurements from the images with a scanning electron microscope (SEM).

Keywords: coal tar pitch, filler, binder, wettability, interfacial layer.

---