

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**РАЗРАБОТКА ОГНЕЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
УГЛЕРОДНЫХ НЕТКАНЫХ ПОЛОТЕН**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 441 группы

направления 20.03.01 «Техносферная безопасность»

Института Химии

Паниной Анастасии Сергеевны

Научный руководитель

доцент, к.т.н.

Е.С. Свешникова

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор

Р.И. Кузьмина

Саратов 2019

Введение. Бакалаврская работа Паниной А.С. посвящена разработке огнезащитных материалов на основе углеродных нетканых волокон.

Огнезащита очень важна для промышленных предприятий. Она является одним из ключевых звеньев, которые делают производство безопасным. В связи с этим на сегодняшний день очень актуальна разработка новых более усовершенствованных и простых в эксплуатации огнеупорных материалов. Применяться исследуемые материалы смогут в таких отраслях промышленности как химическая, топливная, металлургическая и т.д. Что касается промышленных процессов, то применение материалы найдут в плавке, отжиге, обжиге, испарении, дистилляции. Уникальность огнеупорных материалов в том, что они сохраняют свои первоначальные свойства даже при воздействии на них высоких температур.

Целью данной работы является: изучить огнеупорные материалы на основе нетканых полотен.

Для выполнения данной выпускной квалификационной работы были поставлены следующие задачи:

- провести литературный обзор и выяснить что является сырьем для получения углерод-углеродных композиционных материалов, свойства материала и область применения;
- измерить коэффициент теплопроводности и термического сопротивления;
- рассчитать и провести зависимость теплопроводности от кажущееся плотности и пористости;
- провести испытание на огнестойкость;
- изучить электрические свойства исследуемого материала.

Выпускная квалификационная работа Паниной Анастасии Сергеевны «Разработка огнезащитных материалов на основе углеродных нетканых полотен» состоит из 53 страниц и содержит следующие главы:

Глава 1 – Литературный обзор;

Глава 2 – Объекты и методы исследования;

Глава 3 – Результаты испытаний.

Основное содержание работы. В первой главе выпускной квалификационной работы проведен литературный обзор. Представлены общие сведения об огнеупорных материалах, в том числе об углерод-углеродных. Также представлены данные о разновидностях огнеупорных материалов, о преимуществе углерод-углеродных материалов перед другими, область их применения, а также описаны свойства исследуемых материалов, способ получения, выбор сырья для получения углеродных волокон.

Огнеупорные материалы – изделия на основе минерального сырья, которое отличается способностью не изменять свои свойства в условиях эксплуатации при высоких температурах, и служащие в качестве конструкционных материалов и защитных покрытий.

Огнеупорность – главное свойство огнеупорных материалов, способность изделия не расплавляясь противостоять влиянию высоких температур.

Теплоизоляционные материалы принято делить по следующим группам:

- углеродная группа, к ней можно отнести такие материалы как войлок, сажа (засыпка), терморасширенный графит, графитовая засыпка, графитовые плиты, углерод-углеродный композиционный материал. Температура плавления этой группы достигает 3700°С.

- металлическая группа, к ней относятся экраны из сплавов вольфрама, их температура плавления достигает 3400°С, также экраны из сплавов молибдена, с температурой плавления 2610°С, и титана, с температурой плавления 3000°С.

- керамическая группа, в ее состав входят пористые оксиды алюминия, магния и циркония, температура плавления которых достигает 2436°C, 2800°C и 2690°C соответственно.

Необходимо отметить, что преимуществом углерод-углеродного композиционного материала является то, что его применение существенно упрощает конструкцию теплоизоляции [1].

Углерод-углеродные композиционные материалы содержат углеродный армирующий элемент в виде дискретных волокон, непрерывных нитей или жгутов, лент, войлоков, тканей с плоским и объемным плетением, объемных каркасных структур. Волокна располагаются беспорядочно, одно-, двух- и трехнаправленно.

Углеродная матрица объединяет в одно целое армирующие элементы в композите, это способствует лучшему восприятию различных внешних нагрузок. К важнейшим факторам при выборе материала матрицы необходимо отнести состав, свойства кокса и структуру.

Для получения углерод-углеродного композиционного материала в промышленности используется метод пиролиза органических волокон. Необходимо отметить факторы, благодаря которым именно этот метод стал использоваться в технологии: во-первых промышленный выпуск углеродных волокон; во-вторых, свойства их воспроизводимы и могут быть улучшены; в-третьих, технология пиролиза не столь чувствительна к таким параметрам, как природа и давление инертного газа. При переработке углеродных волокон в композиционный материал высокую значимость имеют такие параметры, как тонкость и гибкость волокна [2].

Необходимо также отметить, что основными исходными материалами при производстве углеродных волокон являются вискозные (гидратцеллюлозы) и полиакрилонитральные волокна, а также пеки.

Углерод-углеродные волокна являются хрупкими, в связи с этим для того, чтобы увеличить прочность материала используют следующие способы:

- 1) жидкофазный - пропитка материала пеком или смолой с последующей карбонизацией и графитацией;
- 2) газофазный - насыщение материала пироуглеродом;
- 3) комбинированный - насыщение материала двумя типами углеродной матрицы, состоящей из углерод-кокса пека с последующим доуплотнением пористой структуры матрицы пироуглеродом.

Схема получения углерод-углеродного композиционного материала жидкофазным способом представлена на рисунке 1. По жидкофазному методу углеродная матрица образуется из полимерного связующего путем ее последовательной карбонизации и графитизации.

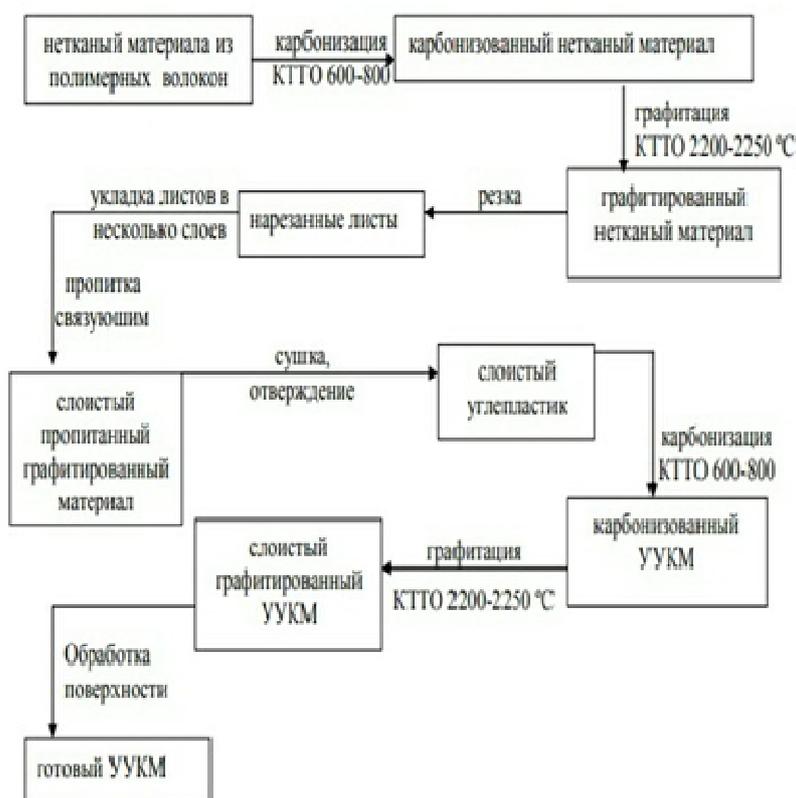


Рисунок 1 – Схема получения углерод-углеродного композиционного материала жидкофазным методом

Данная схема очень удобна в технологическом плане. Из-за того, что после изготовления углепластика, процессы карбонизации и графитизации разрешено проводить в самой печи, для которой и изготовлен этот материал.

Применение углерод-углеродные композиционные материалы нашли в высокотемпературных печах сопротивления, которые работают при температуре 1200°C и выше. В качестве примеров можно привести такие процессы, как: закалка металлов и сплавов, которая осуществляется при температуре 1000-1300°C или синтез углеродных нанотрубок и фуллеренов, который протекает при температуре 3000°C [3].

Во второй главе бакалаврской работы описаны объекты и методы исследования.

При проведении работы был использован нетканый графитированный углеродный материал. Производитель материала: ОАО «СветлогорскХимволокно». Материал обладает следующими свойствами: поверхностная плотность 500 ± 10 г/м²; объемная плотность 0,04 г/см³; толщина $1,32 \pm 0,05$ см; влажность $0,5 \pm 0,01$ %; конечная температура термообработки 2200°C.

Первым проводилось измерение коэффициента теплопроводности и термического сопротивления. Данное измерение было проведено с помощью прибора измерителя теплопроводности ИТП-МГ4. Он предназначен для определения теплового сопротивления материалов, которые предназначены для тепловой изоляции промышленного оборудования и трубопроводов, а также строительных материалов и для измерения теплопроводности.

Прибор часто применяется в научно-исследовательской и строительной деятельности, а именно для работы в лаборатории и проведении с помощью прибора необходимые измерения и исследования.

Принцип работы прибора основан на создании стационарного теплового потока, проходящего через плоский образец определенной толщины и направленного перпендикулярно к лицевым граням образца, измерении толщины образца, плотности теплового потока и температуры противоположных лицевых граней [4].

Испытания проводились в соответствии с ГОСТ-15088-2018, под названием «Пластмассы. Метод определения температуры размягчения термопластов по Вика».

Суть метода заключается в следующем: необходимо измерить температуру, при которой под действием нагрузки с плоской нижней поверхности стандартный индентор проникает в испытуемый образец на глубину 1мм. Необходимо отметить, что при этом образец необходимо нагревать с постоянной скоростью.

Важно подчеркнуть, что по отношению к поверхности образца индентор воздействует перпендикулярно.

Сущность метода при испытании заключается в определении температуры, при котором образец под действием нагрузки сжимается на 1мм [5].

Следующим было исследование теплопроводности, кажущейся плотности и пористости. Образцы углерод-углеродного материала были исследованы в целях определения: кажущейся плотности (в соответствии с ГОСТ 2409-95), влагопоглощения (по ГОСТ 473.3-81), теплопроводности (ГОСТ 7076-99).

Кажущаяся плотность рассчитывалась по формуле [6]:

$$\rho_{\text{каж}} = \frac{m_{\text{сух}}}{m_{\text{нас.ж}} - m_{\text{гидр}}} \rho_{\text{ж}}$$

Где: $\rho_{\text{каж}}$ – кажущаяся плотность, г/см³;

$m_{\text{сух}}$ - масса высушенного образца;

$m_{\text{нас.ж}}$ - масса пропитанного образца на воздухе;

$m_{\text{гидр}}$ - масса пропитанного образца погруженного в жидкость;

$\rho_{\text{ж}}$ - плотность насыщающей жидкости

Что касается определения влагопоглощения, то оно также рассчитывалось в соответствии с ГОСТ 473.3-81 по следующей формуле [7]:

$$W = \frac{m_1 - m}{m} \cdot 100,$$

Где: m_1 - масса образца, насыщенного водой, г;

m - масса сухого образца.

Необходимо отметить, что влагопоглощение рассчитывается в процентах.

Пористость рассчитывалась по формуле:

$$П = \frac{V_{\text{пор}}}{V_{\text{общ}}},$$

Где: $П$ – пористость, %;

$V_{\text{пор}}$ - суммарный объем открытых пор, равный объему поглощенной образцом жидкости (определяется как разницу масс сухого и мокрого образца, отнесенную к плотности воды), см^3 ;

$V_{\text{общ}}$ - общий объем образца, который равен произведению длины, ширины и высоты, см^3 .

Далее проводилось испытание на огнестойкость. Перед началом испытания собиралась установка, которая включала в себя термопару, горелку, датчик температур, держатель для образца, за установкой закреплялся защитный экран для соблюдения техники безопасности. Суть испытания заключается в следующем: испытуемый образец необходимо закрепить на штативе и одновременно включить газовую горелку и секундомер, наблюдать за датчиком температур. Температура пламени горелки 1300°C . Определение огнестойкости исследуемых образцов проводили при воздействии газовой горелки на образец. Время воздействия было разным (10 мин, 40 мин.)

Затем исследовались электрические характеристики материала. Проводилось исследование зависимости удельного электрического сопротивления от температуры для исследуемых образцов. Проводилось измерение вольт-амперных характеристик в диапазоне $80 \div 373^\circ\text{K}$. По

полученным результатам вольт-амперных характеристик были определены значения удельного электрического сопротивления [8].

В третьей главе описаны результаты проведенных испытаний.

В ходе измерения коэффициента термического сопротивления и коэффициента теплопроводности можно сделать вывод, что при увеличении при увеличении термического сопротивления коэффициент теплопроводности снижается.

При исследовании зависимости теплопроводности от кажущейся плотности и пористости было установлено, что коэффициент теплопроводности повышается с повышением кажущейся плотности образца и снижается при увеличении пористости.

При проведении испытания на огнестойкость ни один из исследуемых образцов не вспыхнул и не выделял дым. При нагревании образца газовой горелкой, температура которой достигает 1300°C , температура за образцом достигла 72°C , но не более. Нагревание продолжалось в течение 40 минут. Далее эксперимент был закончен, потому что через 40 минут образец не потерял своей прочности и формы.

Во время исследования электрических свойств углерод-углеродного композиционного материала изучено как ведет себя удельное электрическое сопротивление в широком диапазоне температур. Установлено, что данная зависимость имеет сложный характер, а именно можно выделить температурную область равную ($\approx 260\text{K}$).

Выводы. При выполнении данной выпускной квалификационной работы были изучены свойства композиционного углерод-углеродного материала. Установлено, что наилучшим сырьем для получения исследуемого материала являются полиакрилонитрильные и гидратцеллюлозные волокна. Получают материал при помощи метода пиролиза с последующей карбонизацией и графитацией волокон.

Кроме того, проводились измерения термического сопротивления и теплопроводности. Согласно которому при увеличении термического

сопротивления коэффициент теплопроводности снижается, как следствие материал не нагревается.

Также были выстроены зависимости коэффициента теплопроводности от кажущейся плотности и от пористости, где можно увидеть при увеличении плотности и уменьшении пористости происходит увеличение теплопроводности исследуемых образцов.

Проводилось испытание на огнестойкости по результатам которого ни один исследуемый образец не прогорел и не потерял своей первоначальной формы. Это свидетельствует о том, что материал является не горючим.

В соответствии с исследованиями электрических свойств углерод-углеродные композиционные материалы можно отнести к классу широкозонных полупроводниковых материалов.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о возможности использования полученных материалов в качестве высокотемпературной теплоизоляции.

Все задачи, поставленные в данной работе, были полностью выполнены.

Список использованных источников:

- 1 Перминов Я. О., Свешникова Е.С., Лысенко А.А.. Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна. Углерод — углеродные пористые композиционные материалы для теплоизоляции/ Перминов Я.О., Свешникова Е.С., Лысенко А.А.. Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна. 2014 – 6 с.
- 2 Химик [Электронный ресурс]: Сайт Химик URL: <http://www.ximuk.ru/encyklopedia/2/4642.html/> (дата обращения 25.04.2018) Загл. с экрана. Яз. Рус.
- 3 Огнеупорные материалы [Электронный ресурс]: Огнеупор. URL: <http://ogneupor.ru/info-czentr/stati/ogneupornye-materialy/> (дата обращения 18.04.2018) Загл. с экрана. Яз. Рус.
- 4 Общество с ограниченной ответственностью «СКБ Стройприбор» «Измеритель теплопроводности ИТП - МГ4 руководство по эксплуатации, технические характеристики.» СКБ Стройприбор. Челябинск. 2010 – 38 с.
- 5 Межгосударственный стандарт ГОСТ 15088- 2014 (ISO 306:2004) «Пластмассы – Метод определения температуры размягчения термопластов по Вика.» Стандартиформ. 2014 – 11 с.
- 6 Межгосударственный стандарт ГОСТ 2409-2014 «Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения.» Стандартиформ. 2014 – 5 с.
- 7 Государственный стандарт союза ССР ГОСТ 473.3-81 «Изделия химически стойкие и термостойкие керамические» Издательство стандартов, 1981- 6 с.
- 8 А.С. Степашкина. Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна. «Разработка методов исследования и моделирование электро- и теплопроводящих свойств пленочных и волокнистых композитных материалов» А.С Степашкина.

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна. 2015 - 137 с.