

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC
-----o0o-----

TẠ THỊ THÚY HẰNG

**NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC, TÍNH CHẤT CỦA COMPOZIT
CHỊU NHIỆT ĐỘ CAO, CÁCH NHIỆT TRÊN CƠ SỞ SỢI
CACBON VÀ NHỰA PHENOLIC**

**Chuyên ngành: Hóa phân tích
Mã số: 60.44.01.18**

LUẬN VĂN THẠC SĨ HÓA HỌC

Thái Nguyên, 2017

LỜI CẢM ƠN

Được sự giúp đỡ, hướng dẫn, chỉ bảo nhiệt tình của Thầy trong suốt thời gian từ năm 2016 đến nay luận văn này đã hoàn thành.

Tôi xin trân trọng bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc đến TS. Lê Văn Thụ, người Thầy đã tận tình hướng dẫn tôi trong suốt thời gian thực hiện đề tài này.

Xin trân trọng cảm ơn Viện Hoá học-Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự; Viện Kỹ thuật Hoá học, Sinh học và Tài liệu nghiệp vụ, Bộ Công an; Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam; Tạp chí Khoa học ĐHQGHN: Khoa học Tự nhiên và Công nghệ đã tạo điều kiện và giúp đỡ tôi tiến hành những thí nghiệm phân tích mẫu, thu thập các số liệu, các tài liệu nghiên cứu cần thiết liên quan đến đề tài, đăng báo về đề tài đang nghiên cứu.

Trong thời gian hoàn thành luận văn tôi còn nhiều sai sót, rất mong nhận được sự góp ý từ Quý Thầy Cô.

Tôi xin trân trọng cảm ơn.

Hải phòng, ngày 2 tháng 4 năm 2017

Người thực hiện luận văn

Tạ Thị Thúy Hằng

MỤC LỤC

LỜI CẢM ƠN	a
MỤC LỤC	b
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT	e
DANH MỤC BẢNG BIỂU	f
DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ	h
MỞ ĐẦU	1
1.1. Động cơ đẩy nhiên liệu rắn	3
1.2. Cơ chế hoạt động của vật liệu cách nhiệt	7
1.2.1. Cơ chế tản nhiệt	7
1.2.2. Cơ chế bức xạ nhiệt	8
1.2.3. Cơ chế thoát khí	8
1.2.4. Cơ chế tải mòn	9
1.3. Cấu tạo của vật liệu compozit phenolic/ cacbon	10
1.3.1. Nhựa nền Phenolformandehit (PF)	10
1.3.1.1. Nhựa nền PF dạng novolac	11
1.3.1.2. Nhựa nền PF dạng resol	12
1.3.1.3. Sự đóng rắn nhựa	14
1.3.2. Sợi cacbon	16
1.3.2.1. Sợi cacbon trên cơ sở sợi tơ nhân tạo	16
1.3.2.2. Sợi cacbon trên cơ sở polyacrylonitril (PAN)	18
1.3.2.3. Sợi cacbon trên cơ sở hắc ín	25
1.4. Cấu trúc vật liệu compozit cacbon-cacbon.....	28
1.5. Tính chất vật liệu compozit cacbon-cacbon	29
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM	32
2.1. Nguyên vật liệu, hóa chất	32
2.2. Thiết bị	32
2.2.1. Thiết bị chế tạo	32
2.2.2. Thiết bị phân tích	32
2.3. Thực nghiệm.....	33

2.3.1. Chế tạo mẫu composít cacbon-cacbon	33
2.3.2. Đặc trưng cấu trúc và tính chất vật liệu cách nhiệt, chịu nhiệt của động cơ đẩy nhiên liệu rắn A72	36
2.3.3. Đặc trưng cấu trúc và tính chất của vật liệu chế tạo được	37
2.4. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.....	37
2.4.1. Phương pháp nhiễu xạ Ronghen (X-Ray)	37
2.4.2. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM)	38
2.4.3. Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX)	38
2.4.4. Phương pháp phổ hồng ngoại FT-IR	39
2.4.5. Phương pháp phân tích nhiệt (DSC/TGA)	40
2.4.6. Phương pháp phân tích cỡ hạt	40
2.4.7. Xác định tính chất cơ học của vật liệu	41
2.4.7.1. Độ bền kéo đứt	41
2.4.7.2. Độ bền uốn	43
2.4.8. Phương pháp cân thủy tĩnh	43
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	46
3.1. Phân tích tính chất nguyên liệu đầu	46
3.1.1. Bột graphít.....	46
3.1.2. Sợi cacbon	48
3.2. Phân tích cấu trúc và tính chất của vật liệu chế tạo trên cơ sở sợi cacbon/phenolic và so sánh với vật liệu cách nhiệt trong động cơ đẩy nhiên liệu rắn A72	50
3.2.1. Phân tích cấu trúc và tính chất vật liệu cách nhiệt trong động cơ đẩy nhiên liệu rắn A72	50
3.2.1.1. Tỷ trọng của vật liệu cách nhiệt trong động cơ đẩy nhiên liệu rắn A72	50
3.2.1.2. Tính chất cơ lý của vật liệu cách nhiệt trong động cơ đẩy nhiên liệu rắn A72 ..	50
3.2.1.3. Phổ hồng ngoại của vật liệu cách nhiệt trong động cơ đẩy nhiên liệu rắn A72	51
3.2.2. Phân tích cấu trúc và tính chất vật liệu chế tạo trên cơ sở sợi cacbon/phenolic	54
3.2.2.1. Hình thái học của sợi cacbon biến tính	54

3.2.2.2. Tỷ trọng của compozit sợi cacbon/phenolic chế tạo được	54
3.2.2.3. Tính chất cơ lý của compozit sợi cacbon/phenolic chế tạo được	55
3.2.2.4. Hình thái học của compozit sợi cacbon/phenolic chế tạo được	55
3.2.2.5. Phân tích nhiệt vật liệu chế tạo được	56
3.3. Cấu trúc và tính chất vật liệu compozit C-C-C sau các quá trình thấm cacbon từ thể khí -xử lý nhiệt (CVI-XLN)	58
3.3.1. Cấu trúc hình thái học của vật liệu compozit C-C-C	58
3.3.2. Phân tích nhiễu xạ Ronghen của vật liệu compozit C-C-C	61
3.3.3. Phân tích tính chất cơ, lý của vật liệu compozit C-C-C.....	64
3.4. Phân tích cấu trúc và tính chất vật liệu làm loa phụt trong động cơ đẩy nhiên liệu rắn A72	67
3.4.1. Tỷ trọng và độ xốp của vật liệu làm loa phụt trong động cơ đẩy nhiên liệu rắn A72	67
3.4.2. Phân tích nhiễu xạ Ronghen của vật liệu làm loa phụt trong động cơ đẩy nhiên liệu rắn A72	67
3.4.3. Hình thái học của vật liệu làm loa phụt trong động cơ đẩy nhiên liệu rắn A72	69
3.5. So sánh cấu trúc và tính chất của vật liệu compozit cacbon-cacbon chế tạo được với vật liệu làm loa phụt trong động cơ đẩy nhiên liệu rắn A72	71
3.5.1. Thành phần pha của vật liệu.....	71
3.5.2. Hình thái học của vật liệu	72
3.5.3. Tính chất cơ, lý	74
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ	76
TÀI LIỆU THAM KHẢO	79
PHỤ LỤC HÌNH ẢNH	84

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT

CCC	Compozit cacbon-cacbon
CVI	Quá trình thẩm cacbon từ pha hơi
F	Formaldehyt
FeSEM	Kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường
P	Phenol
PAN	Polyacrylonitril
PF	Phenolformaldehyt
SEM	Kính hiển vi điện tử quét
EDX	Phổ tán sắc năng lượng tia X
DSC/TGA	Máy phân tích nhiệt vi sai
XLN	Xử lý nhiệt
X-ray	Nhiều xạ tia-X
$\epsilon_{\text{hở}}$	Độ xốp hở, %
$\epsilon_{\text{kín}}$	Độ xốp kín, %
$\epsilon_{\text{tổng}}$	Độ xốp tổng, %
σ_B (MPa)	Độ bền nén
ρ_{bk}	Tỷ trọng biểu kiến
G-CF/PF	Vật liệu composít graphít-sợi cacbon/nhựa phenolic
Compozit C-C	Cốt cacbon + nền sợi cacbon
Compozit C-C-C	Cốt cacbon + nền sợi cacbon + nền pirocacbon

DANH MỤC BẢNG BIỂU

Bảng 1.1. Tính chất của một số vật liệu compozit cacbon-cacbon	29
Bảng 1.2. Tính chất của compozit cacbon-cacbon chế tạo bằng các phương pháp tạo pha nền khác nhau	31
Bảng 3.1. Tỷ trọng của vật liệu cách nhiệt trong động cơ đẩy nhiên liệu rắn A72	50
Bảng 3.2. Tính chất cơ lý của vật liệu cách nhiệt trong động cơ đẩy nhiên liệu rắn A72	51
Bảng 3.3. Tỷ trọng của compozit sợi cacbon/phenolic chế tạo được	54
Bảng 3.4. Tính chất cơ lý của compozit sợi cacbon/phenolic chế tạo được	55
Bảng 3.5. Tính chất cơ, lý của các mẫu compozit cacbon-cacbon trước và sau CVI-XLN chế tạo được	65
Bảng 3.6. Tỷ trọng và độ xốp của loa phụt trong động cơ đẩy nhiên liệu rắn A72	67
Bảng 3.7. So sánh tính chất cơ, lý của vật liệu compozit cacbon-cacbon chế tạo được với vật liệu làm loa phụt động cơ đẩy nhiên liệu rắn A72	74

DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Cấu tạo cơ bản của động cơ đẩy nhiên liệu rắn	3
Hình 1.2. Vật liệu chịu nhiệt chế tạo từ sợi cacbon trong loa phụt của động cơ đẩy nhiên liệu rắn	4
Hình 1.4. Các hệ thống tản nhiệt dùng trong công nghiệp điện tử	7
Hình 1.5. Mô hình phân hủy nhiệt của vật liệu tái mòn.....	9
Hình 1.6. Mô hình làm việc của composit phenolic/cacbon	10
Hình 1.7. Sơ đồ quá trình cacbon hóa với những phương án kéo căng sợi khác nhau.	17
Hình 1.8. Tương quan giữa giới hạn bền σ_B và mô đun đàn hồi E của sợi cacbon trên cơ sở xenlulo	17
Hình 1.9. Tương quan giữa độ dẫn điện γ và mô đun đàn hồi E của sợi cacbon trên cơ sở xenlulo	18
Hình 1.10. Cấu trúc lý tưởng của phân tử PAN	19
Hình 1.11. Quá trình khép vòng PAN.....	20
Hình 1.12. Cấu trúc lý tưởng của sợi PAN được ổn định hóa trong môi trường khí trơ	21
Hình 1.13. Sự thay đổi độ giảm khối lượng theo nhiệt độ với tốc độ nung sợi khác nhau	22
Hình 1.14. Sự phụ thuộc của mô đun đàn hồi E (a) và giới hạn bền σ_B (b) của sợi cacbon trên cơ sở PAN vào nhiệt độ quá trình xử lý nhiệt	23
Hình 1.15. Sự phụ thuộc của điện trở sợi cacbon ρ ($\mu\Omega.cm$) vào nhiệt độ quá trình xử lý nhiệt	24
Hình 1.16. Sự phụ thuộc của độ dẫn điện γ của sợi cacbon trên cơ sở PAN vào mô đun đàn hồi E của sợi	25
Hình 1.17. Sự phụ thuộc của giới hạn bền kéo σ_B của sợi cacbon trên cơ sở hắc ín vào nhiệt độ xử lý nhiệt	27
Hình 1.18. Sự phụ thuộc của mô đun đàn hồi E của sợi cacbon trên cơ sở hắc ín vào nhiệt độ xử lý nhiệt	27

Hình 1.19. Sự phụ thuộc của điện trở riêng ρ của sợi cacbon trên cơ sở hắc ín vào nhiệt độ xử lý nhiệt T	28
Hình 1.20. Cấu trúc vật liệu compozit cacbon-cacbon [28]	28
Hình 1.21. Sự phụ thuộc độ bền kéo của compozit cacbon-cacbon 3D vào nhiệt độ (1 - theo hướng x; 2 - theo hướng z)	30
Hình 1.22. trình bày sự phụ thuộc của hệ số dẫn nở nhiệt và hệ số dẫn nhiệt của vật liệu compozit cacbon-cacbon 3D vào nhiệt độ.	31
Hình 2.1. Sơ đồ quá trình chế tạo mẫu vật liệu compozit cacbon-cacbon.....	34
Hình 2.2. Sơ đồ công nghệ phân hủy nhiệt.....	35
Hình 2.3. Sơ đồ công nghệ CVI	35
Hình 2.4. Sơ đồ thiết bị xử lý nhiệt chế tạo compozit cacbon-cacbon	36
Hình 3.1. Bột graphit sử dụng trong chế tạo compozit cacbon-cacbon	46
Hình 3.2. Giản đồ phân tích cỡ hạt của bột graphit	46
Hình 3.3. Phổ SEM-EDX xác định thành phần bột graphit	47
Hình 3.4. Vải sợi cacbon và cacbon sợi ngắn sử dụng trong chế tạo compozit cacbon-cacbon	48
Hình 3.5. Ảnh FeSEM của bề mặt sợi cacbon khi chưa xử lý nhiệt (a) và đã xử lý nhiệt ở 400°C (b)	49
Hình 3.6. Phổ EDX về thành phần hóa học của sợi cacbon xử lý nhiệt ở 400°C	49
Hình 3.7. Phổ hồng ngoại của mẫu nhựa phân tách từ vật liệu cách nhiệt trong động cơ đẩy nhiên liệu rắn A72	51
Hình 3.8. Phổ hồng ngoại của mẫu sợi cacbon phân tách từ vật liệu cách nhiệt trong động cơ đẩy nhiên liệu rắn A72	53
Hình 3.9. Ảnh SEM của sợi cacbon sau khi biến tính bề mặt	54
Hình 3.10. Ảnh SEM của compozit sợi cacbon/phenolic chế tạo được	56
Hình 3.11. Giản đồ phân tích nhiệt của nhựa nền (đường dưới) và compozit sợi cacbon/phenolic (đường trên) do luận văn chế tạo	57
Hình 3.12. Ảnh SEM của mẫu compozit C-C-C sau CVI chu kỳ 1	58