

УДК 661.66:621.52

Скачков Віктор Олексійович<sup>(1)</sup>, професор, доктор технічних наук  
Карпенко Ганна Володимирівна<sup>(1)</sup>, асистент, кандидат технічних наук  
Куліков Віктор Юрійович<sup>(2)</sup>, доцент, кандидат технічних наук  
Варченко Дмитро Анатолійович<sup>(2)</sup>, магістрант

## МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ ПОРИСТИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ З ПОРОУТВОРЮВАЧАМИ

(1) Запорізька державна інженерна академія

(2) Карагандинський державний технічний університет

Подано результати аналізу існуючих технологій виробництва пористих вуглецевих матеріалів з пороутворювачами. Встановлено, що розглянуті технології не дозволяють у повній мірі забезпечити створення заданої пористості вуглецевих матеріалів шляхом управління розмірами пор.

Ключові слова: вуглецевий матеріал, пороутворювач, низька щільність, методи одержання, додавання, піноматеріал, пінококс

*Вступ.* Низькощільні високотемпературні матеріали мають особливе значення для сучасної техніки, оскільки характеризуються високим рівнем експлуатаційних параметрів, у тому числі низькою щільністю та теплопровідністю, забезпечуючи можливість їх використання за високої температури.

Під час одержання пористих вуглецевих матеріалів використовують переважно малозольні поліфракційні органічні речовини [1]. Зменшення щільності досягають уведенням або в суху суміш, або у шлікер поверхневоактивних повітрязатягувальних додавань [2].

Недоліком такого методу є неможливість досягнення рівномірного розподілу зерен додавання у шихті, а, отже, й одержують нерівномірний розподіл пор з утворенням тріщин.

Для виробництва високопористих вуглецевих матеріалів на основі спінених полімерів (пінококсів) використовують пінопласти (газонаповнені комірчасті матеріали з ізольованими порами-бульбашками) і поропласти (спінені матеріали з відкритими порами-порожнинами). Піно-та поропласти одержують із синтетичних смол з використанням пороутворювачів [3,4]. Пороутворювачами є різні речовини органічного та неорганічного походження, наприклад карбонат амонію, бікарбонат натрію, діазоамінобензол.

Для виробництва пінококсів застосовують головним чином, пінопласти марки ФФ на основі феноло-формальдегідної смоли та марки ФК на основі продуктів з'єднання феноло-формальдегідної смоли з каучуком нітрилу марки СКН-40.

Пінопласт ФФ виготовляють спільним подрібненням і змішуванням у кульовому млині

(протягом 2 год.) заздалегідь підсушених порошків смоли, речовин, які сприяють її затвердінню, а також пороутворювача, з одержанням матеріалів щільністю 0,19...0,23 г/см<sup>3</sup>. Для одержання щільніших матеріалів знижують долю пороутворювача у початковій композиції, під час одержання більш легковагих матеріалів з більш рівномірною пористою структурою до початкової композиції вводять пластифікатори (висококиплячі складні ефіри) [5].

Результати робіт [4,5] показали, що полімери з ланцюжків макромолекул без поперечних зв'язків або з невеликою їх кількістю під час піролізу практично повністю деструктуються, створюючи невеликий коксовий залишок, а полімери з просторовою будовою макромолекул (сітчастою структурою), що відрізняються жорсткою структурою із значною кількістю поперечних зв'язків (пінофенопласти, кремнійорганічні піни та модифікації), дозволяють забезпечити високий вихід коксового залишку (55 %), перетворюючись на пінококси.

Уведення вуглецевих наповнювачів (сажі, порошків коксу, графіту) до початкової сировини дещо знижує усадку, яка, за умов рівномірного обігрівання, під час піролізу є однаковою на всіх напрямках.

Природний графіт, якого вводять до фенольної смоли або поліфурфурілового спирту, або їх суміші, здійснює каталітичну дію на процес впорядкування кристалічної структури монолітного матеріалу (скловуглецю). Аналогічну дію чинять домішки металів кобальту, нікелю та заліза, які вводять у початковий пінополіуретан.

Через низьку міцність пінококси не можна застосовувати як теплоізоляцію у пристроях з відносно великими внутрішніми і зовнішніми механічними діями, які піддаються ударним на-

вантаженням і тертю. З метою підвищення зносостійкості пінококсів і збільшення їх міцності використовують осадження піровуглецю з газової фази, що збільшує і хімічну стійкість матеріалу. Для цього ж на зовнішню поверхню матеріалів наносять термопластичні або термореактивні смоли або їх суміші з тонкоподрібненими вуглецевими матеріалами (сажу, кокс, графіт) з наступним сушінням і карбонізацією кірки, що створилася, які іноді поєднують з термічною обробкою в атмосфері вуглеводневих газів.

Для підвищення міцності пінококсів у початкові полімерні композиції вводять порошки графіту, металів, оксидів, карбідів або просочують їх суспензією вогнетривкого матеріалу з наступним сушінням і термічною обробкою. Проте уведення зростаючої кількості вказаних речовин (наповнювачів) призводить до зростання розміру переважаючих пор і появи окремих великих пор-раковин діаметром до 5...8 мм.

Для одержання піноматеріалів, міцних за високої температури, у роботі [6] запропоновано просочувати пінококс сумішшю бору та кремнію у вакуумній печі за температури 2073...2273 К. Для збереження початкової структури пінококсу в системі «бор-кремній-вуглець» доля перших двох елементів повинна складати менше 30 % маси вуглецю. Щільність композиції регулюють як щільністю пінококсу, так і мірою просочення, із зростанням якої концентрація бору та кремнію підвищується, а вуглецю – знижується.

Таким чином, просочення пінококсу системою «кремній-бор» дозволяє одержувати матеріал з низьким значенням щільності, досить високою міцністю та хімічною стійкістю в окиснювальних середовищах за нормальної та підвищеної температури.

До категорії високопористих вуглецевих матеріалів слід також віднести матеріали на основі сажі (із значним її вмістом) з використанням як в'язуче різних полімерних смол. Такі матеріали характеризуються вузьким спектром розподілу пор і міцністю, достатньою для промислового застосування [7].

Для фільтрів, аераторів, вогнеперегороджувачів можна використовувати матеріали з регульованою пористою структурою, які одержують на основі частинок графіту заданого фракційного складу, заздалегідь покритих шаром піровуглецю та зв'язаних ним у компактне тіло [8].

Досить поширеними є способи одержання низькощільних матеріалів, де пори створюються газами, які виникають під час хімічних реакцій компонентів шихти.

Для виготовлення фосфатних пінопластів застосовують шихту, що містить оксидного наповнювача, фосфатного в'язучого та вспінювача.

Як в'язуче під час одержання піноматеріалів з використанням органічних сполук вводять термореактивні смоли або водні розчини органічних речовин.

Пористі матеріали завдяки своєрідній структурі мають специфічні структурно-залежні властивості, що різко відрізняються (у ряді випадків на порядок і більш) від властивостей відповідних за хімічним складом компактних матеріалів. Зазвичай у пористих матеріалах переважає відкрита пористість, лише у кераміці, яку одержують газовими методами, є замкнена пористість: газові осередки, ізольовані оболонками, що повністю спеклися.

Результати досліджень, присвячених пошуку оптимальної технології одержання високопористих матеріалів з використанням пороутворювачів, а також випуску промислової продукції частково узагальнені в роботі [9], де якнайповніше розглянуто метод уведення до шихти пороутворювача. Було одержано прямолінійну залежність загальної пористості матеріалів від вмісту пороутворювача, яка за значним його вмістом має нелінійний характер. Це зумовлено тим, що під час термічної обробки такі пороутворювачі повністю не розкладаються, а створюють коксовий залишок, який знижує загальну пористість матеріалів. Це передбачав Є.Ф. Чалих [10], аналізуючи можливості застосування тонкоподрібненої деревної тирси для виробництва високопористих вуглецевих матеріалів.

Задовільні результати можуть бути одержаними під час використання як пороутворювача суміш речовин з різними температурами розкладання [11]. Це покращує умови виходу легких речовин, дозволяючи вводити більшу кількість пороутворювача до початкової композиції та виконувати термічну обробку заготовок діючими режимами випалення серійної продукції.

У роботі [12] вважають, що застосування хлориду натрію ( $NaCl$ ) як пороутворювача, що не змінює свого агрегатного стану за температури розм'якшення заготовок (373...473 К), максимального газовиділення (673...753 К) та утворення коксу з в'язучого (873...973 К), забезпечує одержання пористого вуглецевого матеріалу із заданим розміром пор. Проте пізніше було показано [13,14], що прямий взаємозв'язок між розміром частинок  $NaCl$  і розміром пор є відсутнім. Уведення незначної кількості (до 20 %)  $NaCl$  збільшує відкриту пористість матеріалу, але практично не впливає на максимальний ра-

діус пор. Це положення пояснюється тим, що за термічної обробки матеріалів із  $NaCl$  як пороутворювач відбувається формування своєрідної пористої структури [15]: у місці зразка, де знаходилася частинка  $NaCl$ , після її видалення в результаті термічного розкладання залишається пора, форма і розмір якої відповідають частинці пороутворювача. Оскільки під час випалення у результаті карбонізації в'язучого пориста структура випаленого матеріалу вже сформувалася, то продукти розкладання пороутворювача за вищої температури віддаляються через систему пор, які утворилися раніше у результаті коксування в'язучого та є капілярами каналами невеликого перерізу (2...5 мкм) [16]. Цією готовою мережею розгалужених капілярів і з'єднуються пори, створені частинками  $NaCl$ , між собою і поверхнею зразка. За збільшенням вмісту  $NaCl$  у преспошці більше ніж 20 % підвищується

відкрита пористість і розмір максимального діаметра пори, одночасно змінюється характер розподілу пор за розмірами.

Застосуванням низки технологічних прийомів можна змінювати властивості даних матеріалів. Так, для створення матеріалів з тонкопориною однотипною структурою пороутворювач, який заздалегідь подрібнено у вібромліні, змішують з іншими компонентами в кульовому мліні, а для одержання матеріалів з підвищеною уявною щільністю використовують спільне подрібнення та змішування всіх компонентів безпосередньо у вібромліні.

#### *Висновки*

Аналіз існуючих технологій виробництва пористих вуглецевих матеріалів з пороутворювачами свідчить, що вони не дозволяють забезпечити створення заданої пористості вуглецевих матеріалів шляхом управління розмірами пор.

### Бібліографічний список

1. **Diefendorf, R. J.** Comparison of the various new high modulus fibers for reinforcement of advanced composites with polymers, metals and ceramics as matrix [Text] / R. J. Diefendorf // Ibid, 1985. – P. 47-61.
2. **Костиков, В. И.** Сверхвысокотемпературные композиционные матриалы [Текст] / В. И. Костиков, А. Н. Варенков. – М. : Интернет Инжиниринг, 2003. – 506 с. – ISBN 5-89594-089-0.
3. **Михеев, С. В.** Керамические и композиционные материалы в авиационной технике [Текст] / С. В. Михеев, Г. Б. Строганов, А. Г. Ромашин. – М. : Альтекс, 2002. – 276 с. – ISBN 5-93121-118-7.
4. **Скорород, В. В.** Исследование механизма спекания высокопористых материалов в присутствии улетучивающихся пороутворювачей [Текст] / В. В. Скорород // Порошковая металлургия, 1974. – № 11. – С. 31-38.
5. **Демин, А. В.** Основные закономерности формирования структуры и свойств углеродных материалов с добавками химических элементов [Текст] / А. В. Демин // Структура и свойства углеродных материалов. – М. : Металлургия, 1987. – С. 63-64.
6. **Mantell, C. L.** Carbon and Graphite Hand book Hand York, Interstice [Text] / C. L. Mantell. – Publ. 1986. – X. – P. 538.
7. **Санин, Ф. П.** Твєрдотопливные ракетные двигатели. Материалы и технологии : учебн. пособ. [Текст] / Ф. П. Санин, Л. Д. Кучма, Е. А. Джур, А. Ф. Санин. – Днепропетровск, ДНУ им. О. Гончара, 1999. – 320 с. – ISBN 966-551-035-5.
8. **Костиков, В. И.** Новые высокопрочные углеродные материалы для традиционных технологий [Текст] / В. И. Костиков // Российский химический журнал/ – 2004. – Т. XLVIII, № 5. – С. 23-31.
9. **Ануфриенко, В. Ф.** Особенности состояния атомов углерода на поверхности углеродных волокон из ПАН по данным РФЭС [Текст] / В. Ф. Ануфриенко, М. А. Авдеенко, А. Н. Боронин // Композиты : междунар. конф, 03-05.10.1990 г. : тезисы докл. – М., 1990. – С. 10-11.
10. **Чалых, Е. Ф.** Технология углеграфитовых материалов [Текст] / Е. Ф. Чалых – М. : Металлургия, 1983. – 340 с.
11. **Хоконов, Х. Б.** Влияние химической обработки на состояние поверхности высокоориентированных углеродных материалов [Текст] / Х. Б. Хоконов, А. А. Карданов, Б. С. Карамурзов, Л. П. Кобец // Физика межфазных явлений. – Нальчик, 1984. – С. 30-35.
12. **Hill, J.** Advanced carbon-carbon composites for structural applications [Text] / J. Hill, C. R. Thomas, E. J. Walker // Carbon Fibers. Their Place in Modern Technology, 1989. – paper № 9, – P. 122-130.
13. **Levis, C. F.** The unique capabilities of carbon-carbon composites [Text] / C. F. Levis. – Materials Engineering, 1989, January. – P. 27-31.
14. **Варшавский, В. Я.** Основные закономерности процессов структурообразования при получении углеродных волокон из различного сырья [Текст] / В. Я. Варшавский // Химия и технология химических волокон. – 1994. – № 2. – С. 6-12.
15. **Кербер, М. Л.** Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология [Текст]: учебн. пособие / М. Л. Кербер, В. М. Виноградов, Г. С. Головкин и др. ; под ред. А. А. Берлина. – СПб. : Профессия, 2008. – 560 с. – ISBN 987-5-93913-130-8.

16. **Тарковская, И. А.** Влияние радиационного, химического и термического модифицирования на свойства углеродных волокнистых материалов [Текст] / И. А. Тарковская, С. С. Ставицкая, Д. И. Швец, И. Р. Кузнецова // Журнал физической химии. – 1995. – № 12(69). – С. 2212-2216.

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

**Карпенко Анна Владимировна**, кандидат технических наук, ассистент кафедры металлургии, Запорожская государственная инженерная академия (Запорожье, Украина). E-mail: abkarpenko\_77@meta.ua

**Куликов Виктор Юрьевич**, кандидат технических наук, доцент кафедры металлургии, Карагандинский государственный технический университет (Караганда, Казахстан). E-mail: kargtu@kstu.kz

**Ватченко Дмитрий Анатольевич**, магистрант кафедры металлургии, Карагандинский государственный технический университет (Караганда, Казахстан). E-mail: kargtu@kstu.kz

### МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОРООБРАЗОВАТЕЛЯМИ

Представлены результаты анализа существующих технологий производства пористых углеродных материалов с порообразователями. Установлено, что рассмотренные технологии не позволяют в полной мере обеспечить создание заданной пористости углеродных материалов путем управления размерами пор.

Ключевые слова: углеродный материал, порообразователь, низкая плотность, методы получения, добавки, пеноматериал, пенококс

**Skachkov Viktor**, Doctor of Technical Sciences, Professor of the Metallurgy Department, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: vaskachkov@ukr.net

**Karpenko Ann**, Candidate of Technical Sciences, Assistant of Metallurgy Department, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: abkarpenko\_77@meta.ua

**Kulikov Viktor**, Candidate of Technical Sciences, of the Metallurgy Department, Karaganda State Technical University (Karaganda, Kazakhstan). E-mail: kargtu@kstu.kz

**Varchenko Dmitri**, Postgraduate of the Metallurgy Department, Karaganda State Technical University (Karaganda, Kazakhstan). E-mail: kargtu@kstu.kz

### METHODS OF MAKING OF POROUS CARBON MATERIALS WITH PORE-FORMING MATERIAL

The results of analysis of existent technologies of production of porous carbon materials are presented with pore-forming material. It is set that the considered technologies do not allow to a full degree to provide creation of the set porosity of carbon materials by a management the sizes of pores.

Keywords: carbon material, pore-forming material, subzero closeness, methods of receipt, additions, foam-material, foam-coke

Стаття надійшла до редакції 05.11.2018 р.  
Рецензент, проф. Г.О. Колобов

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука  
<http://www.zgia.zp.ua>