

УДК 621.762.01, 661.666.1

А. И. МАРУКОВИЧ, В. А. МИКУЦКИЙ, А. Ф. ИЛЬЮЩЕНКО, О. Л. СМОРЫГО

ПРОЧНОСТНЫЕ И ГИДРАВЛИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОТКРЫТОЯЧЕИСТОГО ПЕНОСТЕКЛОУГЛЕРОДА, ПОЛУЧЕННОГО РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ

Институт порошковой металлургии НАН Беларуси

(Поступила в редакцию 23.04.2015)

Введение. Повышенный интерес к процессам получения изделий из стеклоуглерода (*vitreous carbon, glassy carbon*) обусловлен его исключительно высокой стойкостью в щелочных и кислых средах, в том числе в плавиковой кислоте; отсутствием смачиваемости расплавами большинства технических сплавов (цинк, медь, металлы платиновой группы, олово, алюминий и др.); исключительно высокими рабочими температурами (более 2000 °С в бескислородной среде) без заметной деградации физико-механических свойств. Особая и перспективная группа изделий – изделия из открытоячеистого пеностеклоуглерода (ПСУ) с широким спектром практического внедрения в качестве проницаемого объемного электродного материала в агрессивных средах, в том числе для улавливания ионов в сточных водах и аккумуляторных батареях [1–4], высокотемпературного сверхлегкого конструкционного материала [5], биосовместимого имплантационного материала [6], элемента сенсоров [4, 7], материала катодов автоэлектронной эмиссии [8]. Для всех упомянутых применений ПСУ важными являются механические и гидравлические свойства, которые в значительной степени зависят от относительной плотности (пористости) ПСУ, а также от метода получения.

Цель работы – сравнительный анализ механических и гидравлических свойств ПСУ, полученного двумя принципиально разными методами: инфильтрацией полимер-прекурсора в слой порообразующих удаляемых гранул и дублированием высокопористого полимерного каркаса полимер-прекурсором.

Методика эксперимента. В зависимости от метода получения ПСУ использовали разные материалы-прекурсоры. В методе, основанном на дублировании, в качестве полимерного каркаса использовали ретикулированный пенополиуретан (ППУ), а в качестве полимерного прекурсора – бакелитовую смолу. При получении ПСУ методом инфильтрации предварительно сформованный слой из сферических гранул карбамида пропитывался эпоксидной смолой.

Процесс получения ПСУ дублированием структуры ППУ включает в себя следующие стадии: приготовление раствора бакелитовой смолы в этиловом спирте, пропитка образцов из ППУ полученным раствором бакелита, удаление излишков раствора из порового пространства образцов центрифугированием, сушка и термообработка. Операции пропитки и удаления излишков повторяли несколько раз до достижения требуемого значения плотности экспериментальных образцов, промежуточную сушку которых между пропитками проводили при 60 °С.

Процесс получения ПСУ инфильтрацией включает в себя следующие стадии. Сначала готовится проницаемый каркас из гранул порообразователя: гранулы карбамида смачиваются спиртовым раствором поливинилпирролидона (ПВП), помещаются в форму и сушатся между двумя проницаемыми пуансонами под нагрузкой 10 Н при 70 °С. В результате между контактирующими гранулами формируются шейки, которые позволяют удалять порообразователь вымыванием во всем объеме материала. Затем проводится пропитка каркаса из скрепленных гранул ПВП смолой-прекурсором. В качестве прекурсора в этом методе выбрана эпоксидная смола, поскольку

в отличие от других типичных прекурсоров (фурфуроливая смола, фенолформальдегидная смола) при приемлемой вязкости она не содержит растворителей, отвод которых из объема заготовки без формирования высокодефектной структуры затруднителен. После полимеризации заготовка извлекалась из формы, проводилась ее токарная обработка для «вскрытия» гранул порообразователя, затем она помещалась в воду. Поскольку ПВП и карбамид хорошо растворяются в воде, в результате формируется высокопористый каркас из полимеризованной эпоксидной смолы, который может подвергаться последующим термообработкам.

Термообработка всех экспериментальных образцов независимо от типа прекурсора проводилась в два этапа. Вначале экспериментальные образцы подвергались окончательной полимеризации при 150 °С с изотермической выдержкой в течение 2 ч. Затем проводилась карбонизация нагревом в токе азота со скоростью 1 °С/мин до 1100 °С с изотермической выдержкой 1 ч.

Предел прочности полученных пеноматериалов при статическом сжатии определяли на универсальной испытательной машине Tinius Olsen H150KU, скорость нагружения составляла 0,5 мм/мин. Морфологию поверхности и структуру пеноматериалов исследовали с помощью электронного сканирующего микроскопа Mira (Tescan). Фазовый состав определяли методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3. Значения вязкостного и инерционного коэффициентов проницаемости по воздуху определяли на проточной установке [9] в диапазоне линейных скоростей 0,5–10 м/с, скорость воздуха и перепад давления одновременно измеряли регистратором данных Testo 454.

Результаты эксперимента и их обсуждение. На рис. 1 приведена поровая структура полученных материалов на основе стеклоуглерода. В обоих случаях достигнута равномерная открытая структура, сформированная как система взаимосвязанных ячеек с формой, близкой к сферической. В обоих случаях получена бездефектная плотная микроструктура.

На рис. 2 представлена дифрактограмма исследованных материалов на основе ПСУ. На ней наблюдаются размытые пики, по положению соответствующие аналогичным пикам для гексагонального графита. Такой характер дифракционных пиков подтверждает формирование стеклоуглерода, который характеризуется отсутствием дальнего кристаллического порядка [2, 3].

На рис. 3 приведена зависимость предела прочности при сжатии обоих типов пеноматериалов в диапазоне относительных плотностей 0,06–0,23. В целом метод дублирования обеспечивает возможность получения равномерной открытой структуры в более широком диапазоне относительных плотностей. Как видно из графиков, при росте относительной плотности растет и прочность исследованных материалов. Однако следует отметить, что прочность пенома-

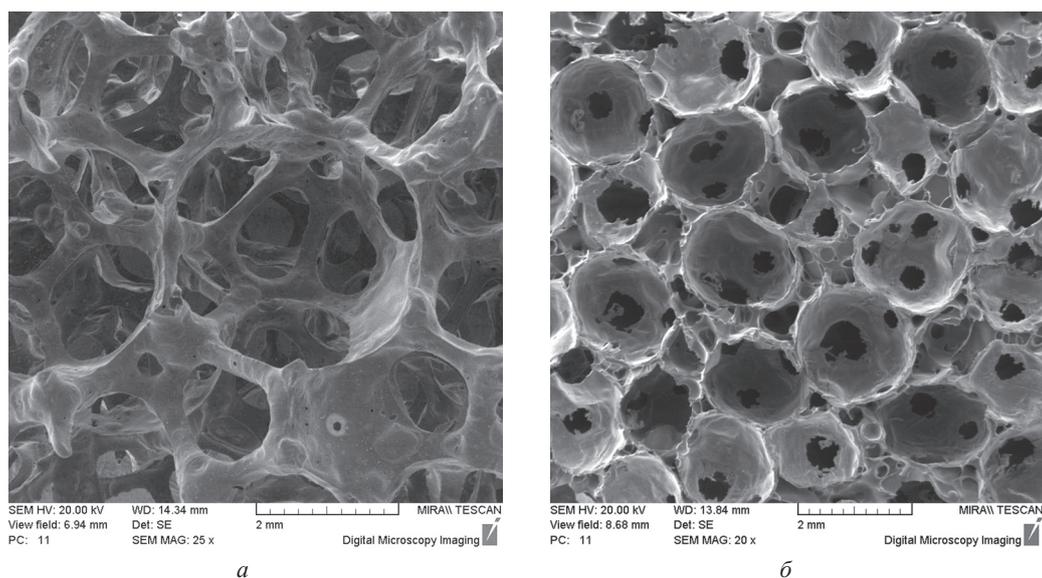


Рис. 1. Поровая структура ПСУ, полученного дублированием ППУ (*a*) и инфильтрацией гранул-порообразователей (*б*)

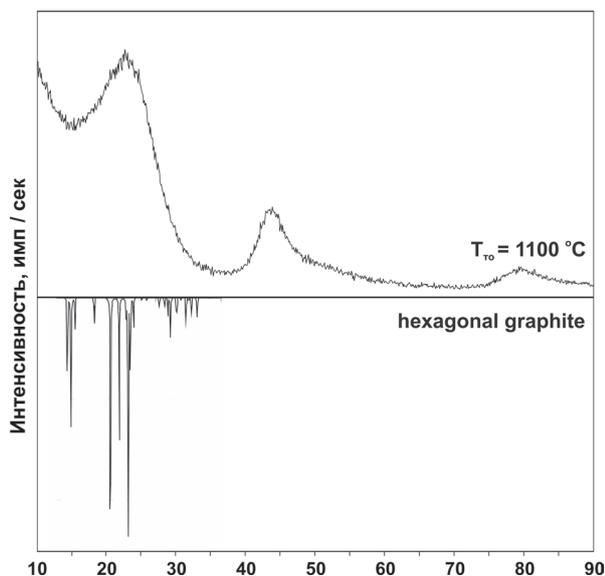


Рис. 2. Характерная дифрактограмма полученного ПСУ

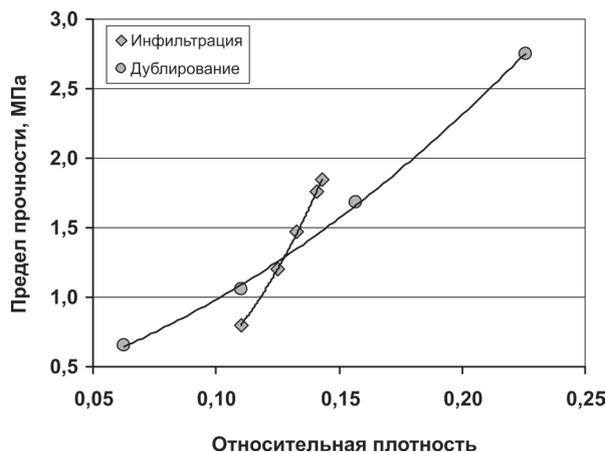


Рис. 3. Предел прочности ПСУ, полученного дублированием ППУ и инфильтрацией гранул-порообразователей

териалов, полученных инфильтрацией, увеличивается с ростом плотности более интенсивно по сравнению с пеноматериалами, полученными дублированием. Этот эффект связан с различиями в эволюции ячеистой структуры разных типов пеноматериалов с изменением плотности. При минимальной плотности оба типа пеноматериалов имеют открытоячеистую структуру (рис. 4, а), прочность которой в зависимости от относительной плотности определяется простой степенной функцией с показателем степени 1,5–2,0 (уравнение (1)) [10]. Однако при более высоких плотностях структура пеноматериалов, полученных инфильтрацией, больше соответствует типичной закрытоячеистой структуре (рис. 4, б), прочность которой в зависимости от плотности описывается более сложной степенной функцией, близкой к линейной (уравнение (2)) [10]:

$$\sigma_{\text{откр}} = (0,1 - 1,0) \sigma_s \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^{3/2}, \quad (1)$$

$$\sigma_{\text{закр}} = (0,1 - 1,0) \sigma_s \left[0,5 \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^{2/3} + 0,3 \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right) \right], \quad (2)$$

где $\sigma_{\text{откр}}$, $\sigma_{\text{закр}}$ – предел прочности при сжатии пеноматериалов с открыто- и закрытопористыми структурами соответственно, Па; σ_s – предел прочности при сжатии беспористого материала, Па; ρ – плотность пеноматериалов, кг/м³; ρ_s – пикнометрическая плотность материала, кг/м³.

В результате интерполяции экспериментальных данных функцией вида $\sigma/\sigma_0 = C(\rho/\rho_0)^n$ для этого типа пеноматериала установлено значение показателя степени $n \approx 3,5$ в исследованном диапазоне относительных плотностей, что отличается от общепризнанных моделей (уравнения (1) и (2)) и связано с кардинальным изменением типа структуры (с изменением размерных соотношений в элементарной ячейке). В результате графики зависимостей на рис. 3 пересекаются, т. е. в определенном диапазоне относительных плотностей материал, полученный инфильтрацией, существенно превосходит по механической прочности пеноматериал, полученный дублированием.

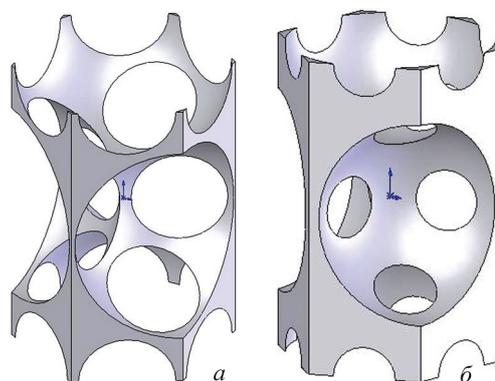


Рис. 4. Модель ячеистой структуры исследованных пеноматериалов в зависимости от плотности: а, б – низкая и высокая плотность и соответственно

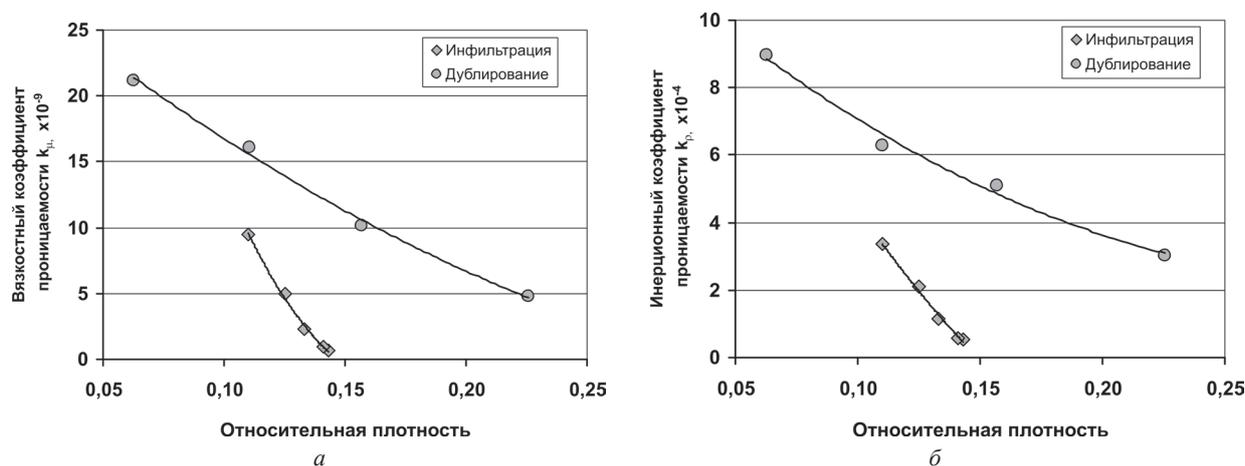


Рис. 5. Гидравлическая проницаемость ПСУ, полученного дублированием ППУ и инфильтрацией гранул-порообразователей: вязкостный (а) и инерционный (б) коэффициенты проницаемости

Проницаемость исследованных пеноматериалов с увеличением плотности снижается (рис. 5), и так же, как и при сравнении прочности исследованных пеноматериалов, наблюдается схожий эффект (с обратным знаком). При росте плотности интенсивнее снижается проницаемость пеноматериалов, полученных методом инфильтрации. Данный эффект связан со значительным уменьшением диаметра окон между ячейками (с 750 до 450 мкм) при увеличении плотности в пеноматериалах, полученных методом инфильтрации.

Таким образом, сравнивая механические и гидравлические свойства исследованных материалов, можно сделать выводы о целесообразности применения исследованных материалов в тех или иных областях. Пеноматериалы, полученные методом дублирования структуры ППУ, целесообразнее использовать в приложениях, где лимитирующим свойством является гидравлическая проницаемость (носители катализаторов, проточные фильтры). Пеноматериалы, полученные пропиткой слоя гранул-порообразователей, целесообразно использовать в областях, в которых определяющим свойством является прочность, особенно удельная прочность (высокотемпературные или коррозионно-стойкие конструкционные материалы, биосовместимые материалы для имплантации).

Заключение. Исследованы механические и гидравлические свойства открытоячеистых пеноматериалов на основе стеклоуглерода, полученных разными методами. Проведен их сравнительный анализ, предложены рекомендации по применению исследованных пеноматериалов в различных областях. Пеностеклоуглерод получали двумя методами: инфильтрацией полимер-прекурсора в слой порообразующих удаляемых гранул и дублированием высокопористого полимерного каркаса полимер-прекурсором. Пеноматериалы, полученные методом дублирования, имели следующие характеристики: предел прочности 0,7–2,8 МПа, коэффициенты проницаемости: инерционный $(3–8) \cdot 10^{-4}$ м, вязкостный $(5–21) \cdot 10^{-9}$ м², диапазон относительных плотностей 0,06–0,23. Пеноматериалы, полученные методом инфильтрации, имели следующие характеристики: предел прочности 0,7–1,9 МПа, коэффициенты проницаемости: инерционный $(0,5–3,9) \cdot 10^{-4}$ м, вязкостный $(0,6–9,5) \cdot 10^{-9}$ м², диапазон относительных плотностей 0,07–0,09.

Литература

1. Tanaka A. A. et al. // Journal of Brazilian Chemical Society. 1991. Vol. 2(1). P. 37–41.
2. Friedrich J. M., Ponce-de-León C., Reade G. W., Walsh F. C. // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2004. Vol. 561. P. 203–217.
3. Roberts M., Huang A. F., Johns P., Owen J. // Journal of Power Sources. 2013. Vol. 224. P. 250–259.
4. Lavelle C. M., Ryan M. et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2013. Vol. 729. P. 346–355.
5. Gallego N. C., Klett J. W. // Carbon. 2003. Vol. 41. P. 1461–1466.
6. Pec M. K., Reyes R., Sánchez E. et al. // European Cells and Materials. 2010. Vol. 20. P. 282–294.

7. Hrnčířová P., Opekar F., Sátulík K. // *Sensors & Actuators B: Chemical*. 2000. Vol. 69, N 1-2. P. 199–204.
8. Hunt C. E., Yu Wang // *Applied Surface Science*. 2005. Vol. 251, N 1-4. P. 159–163.
9. Smorygo O. et al. // *Acta Materialia*. 2011. Vol. 59. P. 2669–2678.
10. Ashby M. F. // *Phil. Transactions of the Royal Soc. A*. 2006. Vol. 364. P. 15–30.

A. I. MARUKOVICH, V. A. MIKUTSKI, A. F. ILYUSCHENKO, O. L. SMORYGO

MECHANICAL AND HYDRAULIC PROPERTIES OF OPEN-CELL VITREOUS CARBON FOAMS MANUFACTURED BY DIFFERENT METHODS

Summary

The paper reports on comparative studies of mechanical strength and hydraulic permeability of open-cell vitreous carbon foams manufactured by different methods. Vitreous carbon foam were manufactured either by infiltration of the epoxy precursor resin into a layer of pore-forming removable granules or by replication of a structure of polyurethane foam template with the phenolic precursor resin followed by pyrolysis of the precursor resins in neutral gaseous environment. It was stated that the vitreous carbon foams manufactured by the replication method had higher hydraulic permeability compared to the vitreous carbon foams manufactured by infiltration, but had poorer mechanical strength at similar cell diameter and within similar relative densities range. Recommendations for the use of the studied foams in various areas have been proposed.