

**УГОЛЬ – СЫРЬЕ ДЛЯ УГЛЕРОДНЫХ И  
ГРАФИТОВЫХ ПЕН (ОБЗОР)**

© 2014 Шмалько В.М., к.т.н.  
(ГП «УХИИ»)

**COAL – THE RAW MATERIAL FOR CARBON AND  
GRAPHITE FOAMS (REVIEW)**

Shmalko V.M., PhD in technical sciences  
(SE "UKHIN")

*В статье дан обзор патентной и научной литературы по получению из углей углеродных и графитовых пен. Приведены сравнительные характеристики углеродных пен, полученных из различных исходных материалов – каменных углей, каменноугольных и нефтяных пеков.*



*The article gives the review of patent and scientific literature in the field of obtaining of carbon and graphite foams from coal.*

Ключевые слова: уголь, каменноугольный пек, углерод, углеродная пена, графитовая пена.

Keywords: coal, coal tar pitch, carbon, carbon foam, graphite foam.

\*\*\*\*\*

**У**глеродные пены – это пористые материалы с низкой плотностью в интервале 0,3-0,5 г/см<sup>3</sup>, которые содержат высокий процент углерода. Графитовые пены – это углеродные пены, прокаленные при температурах выше 2400 °С.

Впервые углеродную пену получили в конце 60-х годов прошлого столетия W.Ford [1] в качестве ячеистой (сетчатой) разновидности стеклогуглерода. Сырьем для этой пены послужил фенолформальдегидный пенопласт, который нагревали в бескислородной атмосфере до 260 °С (500 F) для удаления летучих веществ. После выдержки при этой температуре пену медленно нагревали до 1200 °С (2200 F).

В 1965 году J. Googin и его коллеги из Oak Ridge Atomic Energy Commission Laboratory подали патент [2] на метод получения ячеистых углеродных продуктов, в котором впервые были использованы добавки (порошкообразный графит, металлы и/или неметаллы, такие как бор и кремний) для управления структурными и материальными свойствами углеродных и графитовых пен.

В последующие годы после открытия углеродных пен, исследования в этой области были направлены на разработку новых процессов их получения, изучение различных приложений для этих материалов, а также на поиски альтернативного сырья [3-7].

В 1970-х годах исследования преимущественно были сосредоточены на получении углеродных пен из различного сырья.

Продукты карбонизации каменных углей практически сразу привлекли внимание разработчиков углеродных пен. Так, например, в процессе изготовления пены из композиций, включающих битумные массы [8] в качестве битумных масс использовали натуральный асфальт, нефтяной битум, каменноугольную смолу, буроугольную смолу и древесный деготь. Наиболее предпочтительными материалами для производства углеродной пены оказались каменноугольный пек, пеки из смолы бурого угля и древесного угля и нефтяные битумы, т.е. материалы с высоким содержанием ароматических веществ. Битумные материалы имели температуру размягчения 30-120 °С по Кремер-Сарнов. Каменноугольные пеки, в частности, имели температуру размягчения 60-85 °С по Кремер-Сарнов.

Одновременно с поиском дешевого сырья для получения углеродных пен осуществлялись поиски природных исходных материалов, уже имеющих сетчатую или ячеистую структуру. Так, R. Klett из Sandia National Laboratories разработал процесс получения углеродной пены из пробки – природного ячеистого исходного материала [9].

В этой работе для получения углеродной пены натуральную пробку (кора пробкового дуба) измельчали до размера частиц от 150 и 2000 мкм. Пробковые гранулы помещали в пресс-форму, которая, как правило, была выполнена в форме конечного продукта. Пресс-форму, содержащую частицы пробки, нагревали до температуры 260 °С и 310 °С. Для увеличения прочности получаемого продукта использовали клеи или связующие вещества, среди которых, как указано в работе [9], использовали каменноугольный пек (coal tar pitch) в количестве 10-25% по массе.

Поиски альтернативных сырья были вызваны, преимущественно, необходимостью снижения стоимости углеродных пен и улучшения их свойств. Большинство из этих углеродных пенопластов были предназначены для теплоизоляции, хотя были обнаружены новые структурные приложения – от электродов до изоляционных вкладышей, выдерживающих температуры до 2500 °С.

От использования каменноугольных пеков как вспомогательного материала в начале 80-х годов прошлого века началось их использование как основного сырья – был разработан процесс получения пековой пены [10]. В этом процессе пеки (остатки перегонки остатков асфальта, смол, смол из кубовых остатков нефтепродуктов, каменноугольной смолы) вспенивались в пресс-форме с помощью порообразующего агента при температуре до 210 °С. Давление в пресс-форме понижали для получения пены с пористостью до 75 %. Затем пекую пену извлекали из пресс-формы и путем соответствующей прокатки получали углеродную или графитовую пену.

Каменноугольный пек, который использовался для получения пековой пены, имел следующие характеристики:

Температура размягчения – 83-84 °С;

Плотность при 20 °С – 1,3;

Вязкость при 130 °С – 50 Па·с; при 140 °С – 15 Па·с; при 150 °С – 4,5 Па·с;

Эти пековые пены пригодны в качестве наполных покрытий, в качестве изоляторов или как поверхности панелей для сбора солнечной энергии. Некоторые пенопласты могут быть преобразованы в угольные и графитовые пены с помощью процесса окисления (для придания их поверхности тугоплавкости) и последующей карбонизации и, при желании, графитизации. Углеродные пенопласты могут быть использованы в качестве теплоизоляции, как носители катализаторов или в качестве фильтров для коррозионно-опасных продуктов.

С конца 80-х лет прошлого века для получения углеродных пен стали интенсивно использовать мезофазные пеки. Было замечено, что именно мезофазные пеки в качестве сырья позволяют получить исключительные механические и электрофизические свойства графитовых пен. Мезофазные пеки оказались единственным сырьем, которое образуют высокоупорядоченную структуру графита. Типичные процессы используют технику вспенивания пека, в которой пек плавится и передается из области высокого давления в область низкого давления. Термодинамически это приводит к "вспышке", в результате чего соединения с низкой молекулярной массой испаряются (пек кипит), образуя в результате пековый пенопласт.

Такой процесс устраняет необходимость в традиционной окислительной стабилизации [11] и весь процесс может быть двухстадийным. Пена при этом имеет относительно равномерное распределение размеров пор и высоко упорядоченную графитовую структуру в связках. В работах [12-14] из мезофазных пеков получали графитовые пены с плотностью  $0,5 \text{ г/см}^3$  с восстанавливаемостью  $\geq 50\%$  после механического сжатия от 10 до 90%. Графитирование углеродных пен проводили при температурах  $2400^\circ\text{C}$  и выше.

Работы в этом направлении не прекращаются по сей день. В основном, исследования направлены на поиски новых исходных материалов и технологических режимов, позволяющих получать более высококачественные графитовые пены. Так, в работе [15] использовали в качестве сырья каменноугольный мезофазный пек с температурой размягчения –  $362^\circ\text{C}$ , содержанием нерастворимых в хинолине (QI) –  $95,2\%$ , содержанием углерода –  $93,2\%$ , выходом летучих веществ –  $18,26\%$ .

Новое поколение углеродных пен появилось в 90-х годах двадцатого века. Исследования сосредоточились на производстве углеродных пен из альтернативных источников сырья, таких как угли и каменноугольные пеки. Исследователи из US Air Force Materials Lab разработали процесс, применяя технику «выдувания» мезофазных пеков для образования углеродной пены углерода. Эти пены были разработаны в первую очередь для замены дорогостоящих 3-D тканых волоконистых заготовок полимерных композитов и ячеистых (сотовых) материалов.

Исследовательская группа из университета Западной Вирджинии разработала метод использования угля в качестве сырья для пены с высокой прочностью и отличными теплоизоляционными свойствами [16]. В одном процессе были совмещены гидрирование каменного угля (Питсбург №8) и получение затем из продуктов гидрирования углеродной пены. Этот процесс позволяет также получать пену и из экстрактов угля. Метод позволяет использовать самые дешевые высокосернистые угли [17]. Процесс был лицензирован для Touchstone Research Group, которая стала производить углеродные пенопластовые панели размерами вначале  $60 \times 60 \times 10 \text{ см}$ , а затем и большие. В настоящее время Touchstone

Research Group производит пены на основе углей, которые имеют следующие характеристики:

- плотность от  $0,16$  до  $0,80 \text{ г/см}^3$ . Стандартные продукты имеют плотность от  $0,35$  до  $0,45 \text{ г/см}^3$ ;
- прочность на сжатие от  $8,0$  до  $20 \text{ МПа}$ ;
- прочность на разрыв от  $2,0$  до  $6,9 \text{ МПа}$ ;
- прочность на сдвиг около  $2,0 \text{ МПа}$ ;
- теплопроводность между  $0,2$  и  $20 \text{ Вт/мК}$  при температуре окружающей среды (регулируется с помощью термической обработки);
- электрические сопротивления между  $10 \text{ МОм}\cdot\text{см}$  и  $0,01 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  (регулируется с помощью термической обработки) [17].

Кроме того, все панели из углеродных пен являются огнестойкими и ударопрочными.

Для получения качественной углеродной и графитовой пены угли оказались дешевым выгодным сырьем, что с 2000 года привело к росту количества исследований по этой тематике. Это, тем не менее, не привело к снижению количества разработок по углеродным пенам с участием таких продуктов как каменноугольные и нефтяные пеки и др.

Серию углеродных пен разработали [18], используя в качестве сырья уголь, каменноугольный и нефтяной пеки. Свойства полученных углеродных пен охватывают широкий диапазон, например, объемная плотность –  $0,32-0,67 \text{ г/см}^3$ , предел прочности при сжатии,  $2,5-18,7 \text{ МПа}$ . Исследование механизма вспенивания и отношений между свойствами и структурой показывают, что текучесть и дилатация вспениваемых исходных материалов значительно влияет на объем производства пены и ее структуру.

В работе [18] исходные образцы каменных углей вспенивали без предварительной обработки, однако, для исходных материалов на основе пеков предварительная термическая обработка была необходимой для корректировки их термопластичных свойств, чтобы «подогнать» их к требованиям режима вспенивания. обнаружено, что механическая прочность углеродной пены связана не только с ячеистой структурой пены, но также с текучестью вспениваемых материалов.

Таблица 1

Петрографические характеристики углей, использованных в работе [21] для производства углеродной пены

Код угля	Коэффициент отражения витринита, $R_o$ (%)	Выход летучих	Мацеральный состав, (%)			
			Витринит	Липтинит	Инертинит	Минеральные вещества
C1	0,90	высокий	83,3	2,3	3,4	11,0
C2	0,97	высокий	73,7	9,0	13,7	3,6
C3	1,49	низкий	71,4	0,0	23,5	5,1
C4	0,73	высокий	36,8	10,5	45,7	7,0
C5	0,89	высокий	64,7	6,6	24,1	4,6
C6	0,86	высокий	64,1	8,8	22,0	5,1
C7	1,43	средний	71,1	0,1	24,8	4,0
C8	1,57	низкий	75,2	0,0	21,0	3,8
C9	0,88	высокий	62,8	7,7	23,6	5,9
C10	0,99	высокий	66,3	3,4	24,4	5,9

Таблица 2

Термопластические характеристики углей, использованных в работе [21] для производства углеродной пены

Уголь	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
Испытания по Гизелеру										
Температура размягчения, °C	414	388	441	387	380	393	432	446	389	393
Температура отверждения, °C	470	476	500	467	482	470	498	502	476	486
Диапазон пластичности, °C	56	88	59	80	102	77	66	56	87	93
Температура максимума текучести, °C	444	436	474	427	442	438	470	475	436	439
Текучесть, ddfm	43	1696	30	3019	26695	7307	80	15	11883	13037
Индекс вспучивания	7,75	5,75	8	3,5	6,5	6	7,5	6,75	5	6,5
Выход летучих веществ, % на сух. массу	34,1	26,6	17,8	34,5	32,5	34,8	19,0	17,6	34,1	30,8
Зола, % на сух. массу	5,74	5,28	9,7	7,5	8,4	6,6	7,0	5,6	6,1	6,1
ДПГ										
Температура начала потери массы, °C	370	370	395	345	368	365	384	400	354	374
Температура максимальной потери массы, °C	444	436	477	429	438	432	473	477	436	446
Температура окончания потери массы, °C	537	540	571	558	522	525	626	585	552	525

В это время процесс производства пен из углей и продуктов их переработки оформился как двухстадийный и большинство новых разработок касались поиска дешевых углей, пригодных для переработки в пену. Как оказалось, углеродные пены можно получать из довольно широкого перечня углей. Это дешевые каменные угли с высоким различным выходом летучих и даже антрацит и бурые угли [17, 19].

В работах м. калво [20, 21] углеродные пенопласты получали из нескольких каменных углей с различной пластичностью и выходом летучих веществ с помощью термического двухступенчатого процесса. первый этап – карбонизация углей под давлением при 450-500 °C определяет конечные текстурные свойства пены: на втором этапе карбонизованный продукт прокаливают при 1100 °C. В данной работе сделаны попытки связать свойства макропористой текстуры (кажущаяся плотность и размер пор)

получаемых углеродных пенопластов с текучестью, выходом летучих веществ и материальным составом углей, используемого сырья. Угли с низкой текучестью, выходом летучих веществ и содержания лигнитов дают пену с более низким размером пор и более низкой кажущейся плотностью. Пены из углей с высокой текучестью показывали увеличение прочности на изгиб с увеличением относительной плотности.

В работе [21] углеродные пены были получены из каменных углей простой термообработкой. В отличие от предыдущих работ, в качестве сырья использовали угли не только с высоким выходом летучих, но и каменные угли со средним и низким выходом летучих веществ. Не проводили никакой предварительной модификации углей, ни стабилизации зеленых пен. Это привело к более быстрому получению более дешевых пен по сравнению с пенами, получаемыми из других видов сырья.

Таблица 3

Свойства углеродных пен из углей

Код пены	Истинная плотность, (ρHe, g cm <sup>-3</sup> )	Кажущаяся плотность, (ρHg, g cm <sup>-3</sup> )	Открытая пористость, (ε, %)	Общий объем пор, (Vt, cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Основной размер пор, мкм
F1	1,84	0,51	72,3	1,42	19
F2	1,81	0,84	53,7	0,64	97
F3	1,70	0,56	67,4	1,21	21
F4	1,70	0,87	48,5	0,56	132
F5	1,82	0,61	66,6	1,10	107
F6	1,84	0,71	61,4	0,86	107
F7	1,74	0,50	71,2	1,42	4
F8	1,64	0,60	63,6	1,06	11
F9	1,71	0,63	62,9	0,99	106
F10	1,79	0,67	62,5	0,93	60

В табл. 1 приведены характеристики углей, использованных в качестве сырья для получения углеродной пены.

Термогравиметрический анализ проведен на оборудовании TA Instruments, Mod. SDT 2960, при скорости нагрева 2 °C мин

<sup>1</sup> от комнатной температуры до 1000 °С. Масса использованных образцов – 15 мг. Измерения отражательной способности витринита и мацеральный анализ проводили на микроскопе Leitz MPV-Combi в соответствии с ISO 7404/05 и ISO 7404/03, соответственно.

В этих экспериментах 80 г исходного угля измельчали до <212 мкм, прессовали в цилиндре и помещали в реактор из нержавеющей стали размером 50x100 мм. Затем реактор продували аргоном для того, чтобы обеспечить инертную среду и нагревали его со скоростью 2 °С мин<sup>-1</sup> до температуры наибольшего выхода летучих веществ и выдерживали в течение 2 ч. Давление реакторе сохранялось 1 бар до достижения температур наивысшего выхода летучих (табл. 1) при открытом отверстии клапана. В момент, когда клапан закрывали, давление увеличилось за счет выхода летучих веществ. Зеленые пены, полученные таким образом, карбонизовали в токе аргона при 1100 °С со скоростью нагрева 1 °С мин<sup>-1</sup> и временем выдержки 2 ч. Полученные углеродные пены обозначены буквой F с теми же номерами, что и исходные угли.

Визуально, на рис. 1 видно, что за исключением углей С3 и С8 все остальные угли дали хорошие пены. Кстати, эти угли обладали наименьшей текучестью – 30 и 15 кД/мин, соответственно.

Мацеральный состав и пластические свойства углей играют значительную роль в формировании текстурных характеристик результирующей углеродной пены. Для установления этой связи нами по данным [21] был проведен корреляционный анализ. Установлено, что содержание в исходных углях липинита практически определяет пористую структуру получаемой углеродной пены. Коэффициенты корреляции приведены в табл. 4.

Как видно из данных табл. 4 все характеристики пористости углеродных пен сильно связаны с содержанием в исходных углях липинита. Кстати, угли С3 и С8, давшие плохие пены, совсем не содержат липинита.

Известно, что липинит имеет большое соотношение содержания водорода и углерода и малое кислорода и углерода [22]. Микрокомпоненты группы липинита характеризуются высоким выходом жидких продуктов, составляющих пластическую массу

углей. Липинит содержит малое количество ароматического водорода, основное количество водорода липинита содержится в алифатических и алициклических цепочках [23].

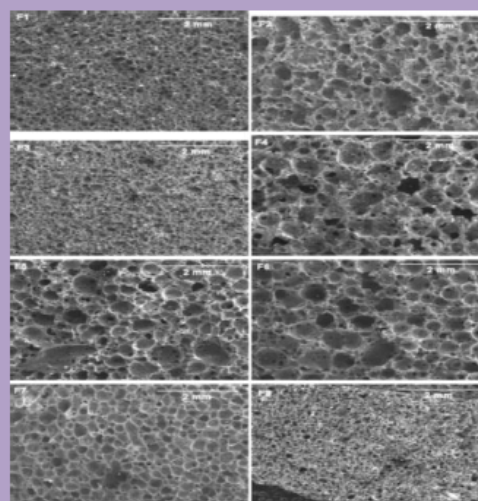


Рис. 1 Микрофотографии пен из углей [21]. Сканирующая электронная микроскопия

Сравнение качества углеродных пен от вида сырья было проведено в работе [17]. Была изготовлена серия углеродных пен с использованием дешевых исходных материалов. В качестве сырья использовали каменные угли, угольные экстракты, каменноугольный пек с содержанием нерастворимых в хинолине (QI), – 12,8 мас.%, а также каменноугольный пек без нерастворимых в хинолине (QI-free), нефтяной пек и гидрогенизированный угольный экстракт (SynPitch).

Таблица 4

Корреляционные связи параметров углеродной пены с петрографическими характеристиками углей

Показатели	Коэффициент корреляции, r	
	Какая-то плотность, (ρ <sub>Hg</sub> , g cm <sup>-3</sup> )	Открытая пористость, (ε, %)
Содержание липинита (%)	Какая-то плотность, (ρ <sub>Hg</sub> , g cm <sup>-3</sup> )	0,82
	Открытая пористость, (ε, %)	-0,75
	Общий объем пор, (V <sub>T</sub> , cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	-0,8
	Основной размер пор, мкм	0,97
Содержание витринита (%)	Открытая пористость, (ε, %)	0,72
	Основной размер пор, мкм	-0,71
Коэффициент отражения витринита, R <sub>0</sub> (%)	Основной размер пор, мкм	-0,82

Таблица 5

Технический анализ углей

Исходное сырье	Технический анализ (% по массе)		
	Влажность	Выход летучих	Зольность
Kingwood coal	0,84	34,48	11,44
Backerstone coal	1,60	30,11	6,32
Powelltone coal	2,02	28,02	10,75
Lower War Eagle coal	1,95	27,27	10,75

Таблица 6

Элементный анализ исходных материалов для получения углеродной пены

Исходное сырье	Содержание элементов, на сухую массу, %			
	C	H	N	S
Kingwood coal	74,74	5,25	1,18	1,56
Backerstone coal	77,12	5,00	2,08	2,63
Powelltone coal	72,29	4,97	1,73	0,754
Lower War Eagle coal	80,56	5,22	1,88	0,620
Каменноугольный пек	93,10	4,17	0,661	0,550
A240 (нефтяной пек)	91,36	5,74	0,774	2,53
SynPitc (на угольной основе)	86,10	7,01	1,81	0,739
Mitsubishi AR пек	93,92	5,23	0,379	0,0629

Результаты технического анализа углей приведены в табл. 5.

В табл. 6 приведены результаты элементного анализа всех использованных сырьевых материалов.

Таблица 7

Основные характеристики углеродной пены, полученной из различных исходных материалов

Материал	Плотность, (г/см <sup>3</sup> )	Пористость, %	Открытые ячейки, %	Прочность на сжатие, МПа
Kingwood coal	0,32	64,1	96,8	2,9
Lower War Eagle coal	0,33	82,7	98,4	5,5
Backerstone coal-01	0,38	80,3	98,0	8,0
Backerstone coal-02	0,40	79,3	97,7	9,9
Powelltone extract-01	0,25	87,0	97,1	2,5
Powelltone extract-02	0,31	83,6	39,1	18,7
Coal tar pitch-based-I QI-containing	0,67	64,8	83,5	18,2
Coal tar pitch-based-II QI-free	0,56	72,0	98,2	8,0
Coal SynPitch-based	0,42	79,7	95,6	2,8
Petroleum pitch-based	0,34	82,9	97,2	3,9

Все исходные материалы перед получением пены измельчали до размера частиц 50-200 меш.

Вспенивание проводили в сосуде под давлением при нагревании сырья до 500 °С в атмосфере N<sub>2</sub> при давлении до 3,5 МПа. Процесс вспенивания включал в себя управляемый нагрев сырья под давлением в атмосфере инертного газа.

В процессе нагрева выделяющиеся летучие компоненты легких фракций и продукты термического разложения служат в качестве средства для создания ячеек пены вязкого исходного материала и увеличения его объема. Дальнейший нагрев приводит к отверждению исходного материала и фиксации матрицы пены.

Авторы работы [17] считают, что вязкость и объем вспучивания сырья при температуре пенообразования являются основными факторами, влияющими на пенообразование и структуру пор конечного продукта. В этой работе были получены десять образцов углеродной пены из различных видов исходных материалов. Характеристики полученных пен приведены в табл. 7.

Авторы работы отмечают наличие сильной связи между прочностью пены из углей на сжатие и ее плотностью. Наш расчет показывает, что коэффициент корреляции между значениями этих показателей составляет  $r = 0,96$ . Однако для других пен такой зависимости не найдено.

Кроме того, авторы также установили, что прочность углерода пены также связана с пластическими свойствами исходного материала, такими как текучесть при вспенивании. Сырье с более высокой текучестью дает более прочную пену.

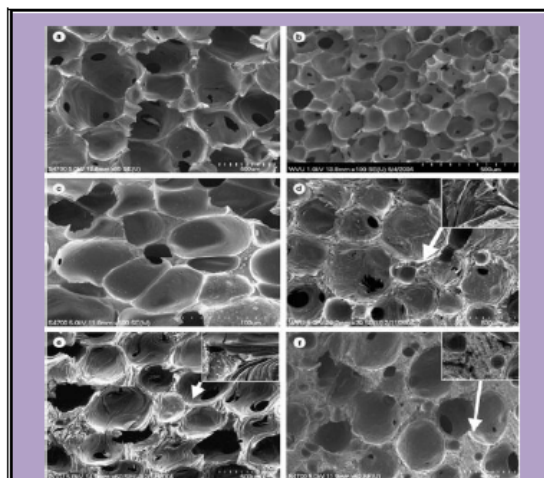


Рис. 2 SEM изображения [17] углеродных пен, полученных из различного сырья. Рядовой уголь (а), угольные экстракты (b) и (c), нефтяной пек (d), каменноугольный пек (QI-free) (e), каменноугольный пек с (QI) (f)

Углеродные пены из угля и экстрактов на его основе имели почти изотропную текстуру, в то время как углеродные пенопласты на основе пека показывали анизотропную структуру.

На рис. 2 представлены изображения SEM углеродных пен, полученных из различных исходных материалов [17]. Рис. 2 а – углеродная пена из рядового угля. Размер пор этой пены относительно равномерный с размерами 200-300 мкм. Ячейки пены в основном открыты с мембранами на некоторых ячейках. Рис. 2 б-с – углеродные пены на основе угольных экстрактов. Измерение плотности по гелию показали, что образец, показанный на рис. 2 с имеет 60 % структуры с закрытыми порами, а образец на рис. 2 б только 3 %.

Пены на рис. 2 d-e – типичные пены для пеков нефтяного пека и каменноугольного пека, соответственно. Рис. 2 e-f каменноугольный пек без нерастворимых в хинолине (QI-free), и каменноугольный пек, содержащий нерастворимые в хинолине вещества (QI), соответственно.



Рис. 3 Типичная структура углеродной пены (по снимку из [27])

Пены из нефтяного пека (рис. 2 d) и каменноугольного пека без нерастворимых в хинолине (рис. 2 e) имеют больше анизотропных доменов, в то время как углеродная пена, полученная из каменноугольного пека с нерастворимыми в хинолине (рис. 2 f) показывает меньше анизотропных доменов и имеет тенденцию быть изотропным.

Наличие трещин в пеках, естественно, снижает их механическую прочность.

Для исследований структуры углеродных и графитовых пен обычно используют оптическую микроскопию [24], сканирующую электронную микроскопию [24], рентгенструктурный анализ [25], Раман-спектроскопию [26].

Основными структурными характеристиками углеродных пен являются связки (ligaments) или ребра, ячейки (cells) или клетки и узлы (nodes). Они показаны на рисунке 3. Размер, форма, направление, анизотропия, и однородность этих элементов оказывают существенное влияние на физические свойства материала. Связки и узлы вместе создают структуру и структурную целостность пены, тогда как клетки способствуют в

значительной степени пористости и плотности сыпучего материала.

Химически, атомы углерода в углеродных пенах связаны между собой также, как в монокристаллах чистого графита. Микроструктурные исследования показывают, что они имеют клеточную морфологию со стенками клеток, состоящих из графитовых слоев. Стенки могут быть гладкими или ступенчатыми в зависимости от ориентации графитовых слоев по отношению к клеткам. Связки между соседними клетками и стыки связок (углы трех или более клеток) отчетливо показывают слои графитовых плоскостей, нерегулярных хлопьев, и пучки, как выступающие структуры, состоящие из сложенных слоев графита [28].

Связки графитовых пен являются высоко упорядоченными графитовыми структурами. Графеновые слои, как правило, идут параллельно клеточной структуре и имеют чрезвычайно высокую теплопроводность (порядка 2300 Вт/мК), которые и определяют теплопроводность всей вспененной массы. Узлы являются местами соединений связок. Поскольку графитовые связки идут с разных направлений, то узлы, как правило, гораздо более изотропны по сравнению со связками.

В качестве примера комплексного исследования структурных характеристик углеродных пен можно рассмотреть работу [28], в которой с помощью сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии были изучены структурные и химические характеристики графитовой пены на основе пека.

Глубокие исследования структуры углеродных пен на основе углей вызваны широким спектром их свойств и возможностями применения этого материала.

**Коррозионная стойкость.** Углеродные пены на основе углей, в отличие от металлов, в водно-солевой среде, во влажной атмосфере имеют очень низкую гальваническую активность. При испытаниях в камере с соляным туманом по ASTM B117 не показали никаких изменений после выдержки в 3072 ч [29].

**Пожароопасность и токсичность.** Углеродные пены на основе углей, например, Touchstone Research Laboratory, прошли два теста на горючесть и воспламеняемость (по ISO 1182 и ASTM E162) и получили наилучшие показатели. Кроме того, углеродные пены на основе углей испытывали по ASTM E1354. Результаты испытаний показывают, что углеродные пены из углей проходят все тесты по генерации дыма, токсичности и огнестойкости [29].

**Механические свойства.** Углеродные пены на основе углей показывали прочность на сжатие от 1,38 МПа при плотности 0,19 мг/м<sup>3</sup> до 138,0 МПа при плотности 1,6 мг/м<sup>3</sup> [29]. Кроме того, углеродные пены на основе углей не разрушались после прохождения 2·10<sup>5</sup> циклов нагружения при нагрузке 90 % от предельной прочности [29].

**Пористость.** По соотношению кажущейся и истинной плотности пористость угольных углеродных пен от 0,45 до 85 % (85 % – воздух, 15 % – углерод) [29, 30].

**Коэффициент термического расширения.** Средний коэффициент термического расширения для углеродных пен из углей составляет по данным [29] 5,0 ppm/°C.

**Теплопроводность.** Теплопроводность для углеродных пен из углей, измеренная по стандарту ASTM E1225 составляет при 25 °С, примерно, 0,25 В/мК [29].

Графитовая пена, полученная по способу ORNL (Oak Ridge National Laboratory) имеет высокую теплопроводность (до 182 Вт/(мК) при низкой плотности (0,2-0,6 г/см<sup>3</sup>).

Высокая теплопроводность графита пены существует только в определенном направлении. Это является недостатком графитовой пены. Klett и др. [31] выяснили, что тепло внутри кристаллической решетки графита по плоскостям решетки графита передается быстро благодаря жестким ковалентным связям. При передаче тепла перпендикулярно графитовым плоскостям энергия расходуется на вибрации атомов. Для достижения высокой теплопроводности пены ее структура должна состоять из выровненных графитовых плоскостей.

Электропроводность углеродных пен из углей и другие индивидуальные характеристики не изменяются с течением времени из-за адсорбции или реакций в электролитах, поэтому графитовые пены являются перспективным материалом для производства электродов топливных элементов [32, 33]. К тому же, низкая стоимость исходного угля для пены помогает уменьшить некоторые из первоначальных затрат на производство топливных элементов.

Рассмотрим некоторые возможности применения готовых углеродных пен:

**Абразивы.** Углеродные пены имеют очень высокую твердость. Кроме того, ячеистая структура пены делает ее отличным материалом для широкого спектра абразивных приложений от косметического пилинга до полировки стекла, металлов и удаления красок. Углеродные пены можно легко обрабатывать для получения изделий различной формы. Кроме того, открытая структура пор пены позволяет жидкости проходить через пену для полировки шлифованных частиц и охлаждения поверхности.

Инертность углеродного пенопласта позволяет использовать его в широком диапазоне растворителей даже при высоких температурах.

**Акустические поглощающие блоки** могут применяться в судостроительной, аэрокосмической и автомобильной промышленности.

Например, пеноуглеродный блок толщиной в один дюйм производства Touchstone Research Laboratory поглощает 20-60 % звуковой волны направленной на нее, в зависимости от частоты волны. Увеличение толщины пены может дать значения поглощения ближе к 100 % с небольшим увеличением массы звукопоглощающих блоков.

**Аккумуляторы и батареи.** Углеродная пена с открытыми порами является идеальным материалом для изготовления современных электродов из-за ее большой площади поверхности, высокой электропроводности и химически инертного состояния. Пена из углерода может быть легко покрыта необходимым количеством активных материалов с образованием или анода, или катода.

**Автомобильные бамперы.** Благодаря прочности углеродного скелета пены эффективно поглощают энергию удара и, в отличие от большинства полимеров, восстанавливают первоначальную форму. Это уникальное сочетание высокой прочности на сжатие и значительной способности к поглощению ударов является привлекательным материалом для усовершенствованных бамперных систем.

**Катализаторы.** Структура с открытыми порами углеродной пены представляет собой идеальную с большой площадью поверхности подложку для катализатора. Такие катализаторы необходимы для эффективного снижения выбросов автомобилей.

**Композитные материалы.** Строительство самолетов, космических аппаратов, ракетных двигателей, аэрокосмической оснастки, автомобилей и спортивных товаров стремительно движется к замещению металлов армированным углеродным волокном терморезистивных и термопластичных смол, в результате чего более реализуется высокое соотношение прочности к весу, более высокая жесткость и меньшая восприимчивость к коррозии и усталости. Углеродная пена способна эффективно заменять конструкционные материалы, как весьма прочный материал.

Углеродная пена может быть использована в качестве ядра для создания огнеупорных ЭМШ защищенных композитных структур с превосходной молниезащитой.

**Фильтры.** Углеродная пена является относительно инертным материалом и способна работать при высоких температурах. Таким образом, углеродная пена является идеальным материалом для использования в качестве фильтра в экстремальных условиях при фильтрации агрессивных растворителей, а в некоторых случаях, для фильтрации расплавленных металлов.

**Пожароустойчивые материалы.** Углеродные пены имеют наилучшие показатели по устойчивости к огню, дымообразованию и токсичности. Благодаря этим свойствам, углеродные пенопласты используются в различных отраслях промышленности, в том числе в судостроении, автомобильной и аэрокосмической промышленности, в промышленном и жилищном строительстве, транспорте и других отраслях.

**Топливные элементы.** Топливные элементы на основе углеродных пен разрабатываются и проверяются на транспорте, в виде стационарных и переносных устройств. Большинство крупных производителей автомобилей разрабатывают концептуальные автомобили на топливных элементах, и есть целый ряд других приложений, разработка которых может привести к созданию автономных элементов питания любого размера.

**Защитные приспособления и оборудование.** Блоки углеродного пенопласта можно использовать для защиты оборудования и персонала, используя их огнестойкость, высокую прочность, способность поглощать энергию, низкую плотность, высокую термостойкость и другие. Углеродная пена может обеспечить легкую ударопрочную упаковку боеприпасов.

Можно предположить, что некоторые композитные системы броневой защиты будут иметь в своем составе углеродную пену на основе углей и смогут защищать от взрывов боеприпасов.

**Огнеупоры.** Углеродные пены могут использоваться как огнеупоры. Благодаря их уникальным свойствам пены из углерода являются идеальным материалом для использования в особых условиях высокой температуры, по крайней мере 3000 °С, и агрессивной среды.

Для самолетов и кораблей углеродный пенопласт используется для внутренних панелей и несущих перегородок, акустической изоляции, панелей поглощения радарной защиты или электромагнитных панелей экранирования/поглощения.

**Легкие зеркала.** Из-за уникальной комбинации механических и термических свойств, углеродные пенопласты могут быть



использованы в качестве основы для облегченных зеркал, используемых для космических телескопов и мощных лазеров.

В дополнение к низкому коэффициенту теплового расширения, высокой удельной жесткости и высокой теплопроводности углеродные пены можно использовать как охлаждающие системы.

**Медицина.** Некоторые углеродные пены имеют микроструктуру и механические свойства, такие как человеческие кости. Поэтому пеноуглерод нашел применение в медицине в качестве заменителя костной ткани, изготовления протезов и зубных имплантатов [34]. Пеноуглерод недорог и доступен в больших количествах, и может изготавливаться с заданными характеристиками, что делает его привлекательным аналогом костей для экспериментирования с имплантатами. Углеродная пена легко поддается обработке.

**Военные приложения.** В работах [35, 36] описаны разработки охлаждающих систем для оружия с использованием углеродной пены. Графитовая пена может быть обернута вокруг стволов оружия.

Кроме того, графитовая пена может использоваться для покрытия, невидимых для радаров.

**Теплообменные аппараты.** В связи с возросшим потреблением энергии в оборудовании, резко вырос спрос на эффективные методы охлаждения. Из-за малых размеров сферических пор, графитовая пена имеет огромную удельную поверхность. Кроме того, теплопроводность графитовой пены в четыре раза выше, чем меди. А плотность графитовой пены составляет только 20 % от плотности алюминия. Таким образом, графитовые пены рассматриваются как новые высокоэффективные пористые материалы для мощных теплообменных систем. Графитовые пены могут быть использованы в качестве радиаторов для охлаждения электронных приборов. Кроме того, графитовые пены могут быть использованы в качестве радиаторов для охлаждения двигателей транспортных средств.

#### Выводы

Анализ патентной и научной литературы по получению углеродных пен из углей дает основания считать, что углеродные пены (пенопласты) можно получать из самых различных рядовых углей, в том числе и из высокосернистых.

В качестве основных тестовых методов при подборе угольного сырья можно использовать испытания пластичности по Гизелеру, определение индекса свободного вспучивания.

Текстурные характеристики углеродных пен из углей в значительной степени зависят от мацерального состава углей, в частности, содержание лигнитина играет значительную роль для формирования системы пор углеродных пен. Поэтому при подборе углей для получения углеродных пен необходимо проведение петрографического анализа, в частности для определения содержания лигнитина.

В Украине отсутствует производство углеродных пенопластов из углей, однако проводились опыты по получению углеродной пены из пеков [37].

#### Библиографический список

1. Пат. 3121050 C11A, МКИ C08L61/10, C04B35/524. Method of Making Cellular Refractory Thermal Insulating Material / Ford W. /

[Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.google.com/patents/US3121050>.

2. Пат. 3345440 A C11A, МКИ C01F7/02, C01B31/36, C01B31/00, C04B38/00, C04B35/524, Method for Manufacturing Foam Carbon Products / Googin John M., Napier John M., Scrivner Michael E. / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.google.com/patents/US3345440>.

3. Пат. 3302999 C11A, МКИ C01B31/08, C04B38/00, C01B31/00, C04B35/524, Carbon foam / Mitchell Charles V. / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.google.com/patents/US3302999>.

4. Cowlard F.C. Vitreous carbon – new form of carbon / F.C. Cowlard // J. of Materials Science. – 1967. – V. 2. – P. 507-512.

5. Пат. 3387940 A C11A, МКИ C04B35/524, C08J9/00, High-strength carbon foam / Mchenry Edgar R., Piper Ervin L. / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.google.com/patents/US3387940>.

6. Пат. 3635676 A C11A, C01B31/00, C04B35/524, Process for manufacturing a cellular carbon body / Sands Arthur F., Scrivner Michael E. / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.google.com/patents/US3635676>.

7. Пат. 3635676 A C11A, МКИ C04B35/524, C01B31/00, Method for increasing the strength of carbon foam / Sands Arthur E. / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.google.com/patents/US3635676>.

8. Пат. 3784487 A, C11A, МКИ C08J9/00, C08J9/02, Process for making a foam from a composition comprising bituminous masses, a novolac and hexamethylenetetramine / Beneke H., Franck H., Marrett R., Metzendorf W., Nijssen J., Oniran J., Schweydt E. / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.google.com/patents/US3784487>.

9. Пат. 3914392, C11A, МКИ C01B 31/02; C01B 31/04. High Temperature Insulating Carbonaceous Material, Klett R.D. / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.google.com.ar/patents/US3914392>.

10. Пат. 4276246 A, C11A, МКИ C04B35/52, B29C67/20, C10C3/14, B29C59/00, B29C67/00, C04B38/02, C08J9/04. Expansion by thermal decomposition of blowing agent. A. Bonzon, A.P. Crepanik, A.-M. E.J. Montard. / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.google.com.ar/patents/US4276246>.

11. Пат. 6033506 A, C11A, МКИ C04B38/02, C04B38/00, F28D20/02, C04B35/52, Thermoconductive, Klett James W. / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.google.com/patents/US6033506>.

12. Пат. 4873071, C11A, МКИ C01B31/04, C04B38/00. Graphite structures and method for production thereof. Yasuhiro Yamada, Takeshi Imamura, Hidenasa Honda, Masaki Fujii, Masanori Minohata / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://patents.com/us-4873071.html>.

13. Пат. 5868974 A, C11A, МКИ B29C 44/02 (20060101); C04B 38/00 (20060101); B29C 67/20 (20060101); C01B 031/00; B29C 044/02, Process for preparing pitch foams. Kearns Kristen M. / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://patents.com/us-5868974.html>.

14. Klett J. High-thermal-conductivity, mesophase-pitch-derived carbon foams: effect of precursor on structure and properties / J.Klett,

- R.Hardy, E.Romine, C.Walls, T.Burchell // *Carbon*. – 2000. – Vol. 38. – (7). – P. 953–973.
15. Li Juan. Preparation and performance of mesophase pitch based graphite foam / Li Juan, Wang Can, Zhan Liang, Qiao Wen-Ming, Liang Xiao-Yi, Ling Li-Cheng // *J. of Materials Science and Engineering*. – 2008. – Vol. 2. – №. 12 (Serial № 13). – P. 13–18.
16. Пат. 5888469 А. МКИ C10G1/00, C10G69/06, C04B35/52, C04B38/00, C01B31/04, Method of making a carbon foam material and resultant product. Alfred H. Stiller, Peter G. Stansberry, John W. Zondlo. / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.google.com/patents/US5888469>.
17. Darren K. Rogers, Janusz W. Plucinski, and Randy A. Handley, Preparation and graphitization of high-performance carbon foams from coal / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.acs.ornlbooksonline.com/data/papers/2001\\_8.1.pdf](http://www.acs.ornlbooksonline.com/data/papers/2001_8.1.pdf).
18. Chong Chen. Carbon foam derived from various precursors / Chong Chen, Elliot B. Kennel, Alfred H. Stiller, Peter G. Stansberry, John W. Zondlo // *Carbon*. – 2006. – V. 44 (8). – P. 1535–1543.
19. Пат. 1485451 А1, Европейский союз. C04B35/52, C04B38/02, C04B38/00, C01B31/04, C04B28/02, C10B47/00, C10L5/00. Blended pitch/coal based carbon foams. Plucinski J.W., Rogers D. K. / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.google.com/patents/EP1485451A1?cl=zh>.
20. Calvo M. Carbon Foams from Different Coals / M.Calvo, R.García, S.R.Moinelo // *Energy Fuels*. – 2008, 22 (5). – P. 3376–3383.
21. Calvo M., García R., Moinelo S.R., Coal-Based Carbon Foams. Influence of the Precursor Coal, / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://digital.csic.es/bitstream/10261/4940/1/Coal-Based%20Carbon%20Foams%20CALVO%20GARCIA%20MOINELO.pdf>.
22. Устенко Є.В. Сучасні погляди на теорію вуглеводневих систем / Є.В.Устенко, В.Д.Пенруняк, С.А.Вижва / *Теоретичні та прикладні аспекти геотехнології* [зб. наук. праць]. – 2014. – С. 59–68.
23. Глуценко И.М. Теоретические основы технологии горючих ископаемых / И.М.Глуценко. – М.: Металлургия, 1990. – 295 с.
24. Chong Chen, Elliot B. Kennel, Alfred H. Stiller, Peter G. Stansberry and John W. Zondlo. Development of carbon foam using coal-derived precursors. / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://acs.ornlbooksonline.com/data/papers/2004\\_M043.pdf](http://acs.ornlbooksonline.com/data/papers/2004_M043.pdf).
25. M. Ferhat Yardim, E. Ekinci, B. Tsyntsarski, B. Petrova, T. Vidinova, N. Petrov. Carbon foam production from a thermochemically modified commercial coal tar pitch. / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://acs.ornlbooksonline.com/data/papers/2010\\_548.pdf](http://acs.ornlbooksonline.com/data/papers/2010_548.pdf).
26. Weiwei Li. High-Density Three-Dimension Graphene Macroscopic Objects for High-Capacity Removal of Heavy Metal Ions / Weiwei Li, Song Gao, Liqiong Wu [et al] // *Scientific Reports* 3, Article number: 2125.
27. Nidia C. Gallego. Carbon foams for thermal management / Nidia C. Gallego and James W. Klett / *International Seminar on Advanced Applications for Carbon Materials*. Jeju Island, Korea. September 12–13, 2002.
28. Mukhopadhyay S.M. Structural investigation of graphitic foam / S.M.Mukhopadhyay, N.Mahadev, P.Joshi, A.K.Roy, K.M.Kearns, D.P.Anderson // *J. Appl. Phys.*. – 2002. – V. 91. – P. 3415.
29. R. Lucas and H. Danford. Case Studies: Low Cost, High-Strength, Large Carbon Foam Tooling // *SAMPE Journal*. – 2009. – V. 45. – № 1. – P. 20–28.
30. Klett J. High-Thermal-Conductivity, mesopha-pitch-derived carbon foams: effect of precursor on structure and properties / J.Klett, R.Hardy, E.Romine, C.Walls, T.Burchell // *Carbon*. – 2000. – V. 38. – P. 953–973.
31. Klett J.W. The role of structure on the thermal properties of graphite foams / J.W.Klett, A.D.Mcmillan, N.C.Gallego, C.A.Walls // *J. of Materials Science*. – 2004 (39). – P. 3659–3676.
32. Chen J. Experimental study on the two-phase flow behavior in PEM fuel cell parallel channels with porous media inserts / Jixin Chen // *J. of Power Sources*. – 2010. – V. 195 (4). – P. 1122–1129.
33. Kim J. Development of porous carbon foam polymer electrolyte membrane fuel cell / J.Kim, N.Cunningham // *J. of Power Sources*. – 2010. – V. 195 (8). – P. 2291–2300.
34. Пат. 20120095558 А1 США. МКИ А61К38/02, А61К35/32, А61F2/28, А61К35/14, А61К9/00, А61К31/711, А61К36/04, А61P19/08, А61К33/42, А61К48/00, А61К39/395, А61К35/12, А61К31/765, А61К38/43. Synthetic bone grafts constructed from carbon foam materials Wooley P.H., Yu H. / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.google.com/patents/US20120095558>.
35. Пат. WO 2012011934 А1, США, МКИ F41A21/44, F41A13/12. Cooling of weapons with graphite foam. Klett J. W., Trammell M.P., / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.google.com/patents/WO2012011934A1?cl=en>.
36. Пат. 2013/0061503 А1, США, МКИ F41A13/12, F41A21/44. Cooling of weapons with graphite foam. Klett J.W., Trammell M. P. / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.google.com/patents/US20130061503>.
37. Крутько И.Г. Выбор способа получения твердых углеводородных пен на основе каменноугольного пека / И.Г.Крутько, В.А.Колбаса, К.А.Свинок // *Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія*. – 2014. – Вип. 1 (22). – С. 201–204.

Рукопись поступила в редакцию 01.09.2014