

А. В. Насибулин¹ (✉), д. т. н. Н. А. Макаров¹, А. А. Швецов¹, Н. В. Бардин¹,
д. т. н. Н. Ю. Бейлина², А. В. Петров²

¹ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

² АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов
на основе графита «НИИграфит», Москва, Россия

УДК 665.749.38/39:661.666.23

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ НАНОСТРУКТУРНЫХ ДОБАВОК И МЕХАНИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СВОЙСТВА ПЕКОВОЙ МАТРИЦЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ИСКУССТВЕННЫХ ГРАФИТОВ

Модифицирование углеродными наноматериалами пековой матрицы улучшает ее спекающие характеристики и прочность конструкционных графитов на ее основе. Выявлено влияние метода введения наноматериалов и концентрации добавок на характеристики пека и графита.

Ключевые слова: каменноугольный пек, пековая матрица, многослойные нанотрубки (МНТ), модифицирование, искусственный графит.

Исследовали применение углеродных наноматериалов (УНМ) — нанотрубок, нановолокон в качестве одного из компонентов матрицы конструкционных графитов, выдерживающих повышенные физико-механические нагрузки в условиях высоких температур в агрессивной среде. К настоящему времени получен значительный объем экспериментальных данных, свидетельствующих о положительном влиянии добавки УНМ различной структуры на физико-механические свойства искусственных графитов.

ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ В ПЕК УНМ РАЗЛИЧНОГО ТИПА

Для модифицирования каменноугольного пека выбраны углеродные наноструктуры с высокой удельной поверхностью (нанотрубки, нановолокна, глобулярные наноструктуры). Введение наноструктур в пек осуществляли следующим способом: пек измельчали до тонкой фракции (<300 мкм) и смешивали с добавками УНМ в шаровой мельнице в течение 1 ч в герметично закрытых контейнерах. Затем полученные смеси заправляли для предотвращения процессов окисления порошков [1, 2].

Введение различных нанодобавок. В настоящей работе концентрации добавок углеродных наноструктур в пековую матрицу изменяли от 0,1 до 1,5 мас. %. При таком количественном содержании УНМ различной морфологии получены

улучшенные свойства коксуюмости и спекаемости пековой матрицы по сравнению с исходной. В табл. 1 приведены данные по коксуюмости и спекающей способности исходного пека и пека с добавками наноструктур. Критерий спекаемости ΔК характеризуется отношением прироста выхода коксового остатка к.о. из пека в смеси с наполнителем к выходу к.о. из пека без наполнителя. Как видно из табл. 1, с увеличением концентрации наноструктурных частиц различной морфологии растут коксуюмость пека и его спекающая способность по отношению к наполнителям различной природы. Тенденция к увеличению к.о. и ΔК наблюдается независимо от типа добавки.

При введении ОНТ спекающая способность возрастает практически в 2 раза, при введении

Таблица 1. Спекающая способность каменноугольного пека с добавками углеродных наночастиц различной морфологии

Добавка*	Концентрация добавки, мас. %	К.о. при 800 °С, %	ΔК, %
ОНТ	0	40,2	10,5
	0,5	51,9	18,3
	1,0	49,8	14,7
	1,5	46,2	11,6
МНТ	0	40,2	10,5
	0,5	45,0	14,8
	1,0	43,9	14,1
	1,5	44,8	13,0
Таунит	0	40,2	10,5
	0,5	45,2	14,4
	1,0	44,2	11,7
	1,5	42,9	11,3
УНВ	0	40,2	10,5
	0,5	44,6	14,2
	1,0	43,8	13,9
	1,5	42,7	13,4

* ОНТ — малослойные углеродные нанотрубки; МНТ — многослойные нанотрубки; Таунит — марка наноматериала; УНВ — углеродные нановолокна.



А. В. Насибулин
E-mail: nasibulinaalexander@gmail.com

МНТ — на 30 %. Расчет концентрации добавки в обоих случаях проводили на массу коксопечевой смеси. Безусловно, применение ОНТ дает лучший результат, однако их использование ограничено стоимостью, обусловленной более высокой степенью однородности материала. Многослойные нанотрубки содержат набор различных нанотрубок, в то время как однослойные только один тип трубок.

Исследование влияния добавки нанотрубок на свойства пека проводили в пределах концентраций не выше 1,5 мас. % на основании полученных результатов о прочности конечных материалов [3]. Одним из важнейших эксплуатационных показателей УКМ является предел прочности при сжатии. Ранее проведенными работами показано, что наилучшие результаты получены в пределах концентрации добавки 0,5–1,0 мас. %, поэтому введение в состав пека добавки в количестве более 1,5 мас. % нецелесообразно.

Влияние наномодификации на свойства кокса и искусственного графита, полученных с применением модифицированного пека. Исследовали влияние добавок наночастиц на структурную прочность кокса из модифицированных пеков, полученных из каменноугольной и сланцевой смол. Каменноугольный пековый кокс используется при производстве графита МИГ (мелкозернистый искусственный графит), а пек из сланцевой смолы — для МПГ (мелкозернистый плотный графит). Результаты приведены в табл. 2. Как видно из табл. 2, при введении в пек наночастиц его значения структурной прочности выше, чем у пекового кокса из немодифицированного пека, на 31 %.

В лабораторных условиях получали экспериментальные образцы графита на основе испытуемых компонентов и исследовали их свойства для оценки влияния модификации на качество графитированных образцов. Были изготовлены два типа мелкозернистых материалов с использованием армирующих наполнителей кокса, а в качестве свя-

Таблица 2. Влияние добавки МНТ на структурную прочность кокса из пека

Пек	Содержание МНТ, %	Структурная прочность, кгс/м ² *
Каменноугольный среднетемпературный	0	187,6
	0,5	219,0
	1,0	230,2
	1,5	244,1
Сланцевый среднетемпературный	0	182,9
	0,5	215,1
	1,0	228,3
	1,5	240,7

* Определяется в копре и характеризуется работой разрушения частиц кокса, затраченной на образование новой поверхности.

зующих — пеков, модифицированных и не модифицированных наноматериалами. Образцы графита получали по следующей схеме: измельчение кокса до фракции мельче 250 мкм, смешивание его при 130 °С со связующим для получения коксопечевой композиции, охлаждение композиции и последующий ее помол до пресс-порошка, прессование, карбонизация образцов при 800 °С и их высокотемпературная обработка при 2800 °С (графитация). В качестве наполнителя для получения образцов по технологии МИГ использовали прокаленный пековый кокс (70 мас. %), пек марки А по ГОСТ 10200 (30 %), в качестве добавки в пек — МНТ в количестве 0,5, 1,0 и 1,5 %. В процессе изготовления образцов контролировали изменение плотности, объема и массы на каждой стадии термообработки. Свойства образцов композитов приведены в табл. 3.

По вышеописанной схеме изготавливали образцы по технологии МПГ. В качестве связующего использовали наномодифицированную пековую матрицу с добавкой МНТ (0,5, 1,0 и 1,5 %), в качестве армирующего наполнителя — непрокаленный смоляной кокс из сланцевой смолы. Основные компоненты смеси: кокс сланцевый непрокаленный 64 %, пек марки А 36 %. Условия формования, карбонизации и графитации были аналогичными вышеизложенным. Свойства графита приведены в табл. 4.

Таблица 3. Свойства образцов по технологии МИГ с модификацией кокса

Содержание МНТ, %	Кажущаяся плотность* ¹ d_k , г/см ³	Относительное изменение		Удельное электро-сопротивление ρ , мкОм·м	Предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$, МПа
		объема образца* ² $\Delta V/V$, %	массы образца* ² $\Delta m/m$, %		
0	1,36 / 1,44 / 1,62	16,6 / 28,7	11,7 / 14,8	21,4	61,9
0,5	1,38 / 1,48 / 1,65	16,7 / 28,3	10,5 / 14,4	20,8	87,9
1,0	1,38 / 1,46 / 1,64	16,1 / 29,1	11,4 / 15,5	23,2	74,6
1,5	1,39 / 1,39 / 1,59	14,4 / 28,0	14,3 / 17,3	34,1	38,7

*¹ Исходного / обожженного / графитированного.

*² Обожженного / графитированного.

Таблица 4. Свойства образцов по технологии МПГ с модифицированной матрицей

Содержание МНТ, %	d_k^* , г/см ³	$\Delta V/V^*$, %	$\Delta m/m^*$, %	ρ , мкОм·м	$\sigma_{сж}$, МПа
0	1,07 / 1,255 / 1,493	31,0 / 22,4	19,1 / 7,4	33,5	32,3
0,5	1,06 / 1,295 / 1,520	33,6 / 20,7	18,5 / 7,0	29,2	44,9
1,0	1,07 / 1,315 / 1,534	33,9 / 20,0	18,8 / 6,6	26,0	50,8
1,5	1,07 / 1,305 / 1,527	33,7 / 20,9	18,9 / 6,9	26,5	49,7

* См. табл. 3.

Анализ свойств образцов показывает, что использование наноструктурных добавок в количестве от 0,5 до 1 % повышает плотность (на 3 %), прочность (на 36 %) и снижает удельное электросопротивление (на 22 %). Однако увеличение концентрации добавки до 1,5 % при получении композита по технологии МПГ привело к снижению уровня свойств. По-видимому, в этом случае содержание добавки настолько велико, что она сама начала выполнять функции наполнителя, а повышенная упругость нанотрубок привела к разуплотнению материала и ухудшению его свойств.

Модифицирование пека добавками различной структуры и морфологии меняет технологические характеристики коксопечевых композиций (изменение объема и массы) в процессе термообработки. Показано, что при графитации материал, полученный по технологии МПГ, имеет усадку более высокую, чем материал, полученный по технологии МИГ. Слишком высокая объемная усадка образцов на стадии термообработки развивает повышенные напряжения в материале и ведет к образованию трещин.

Изменение массы образцов при термообработке для материала типа МПГ не должно быть слишком велико, и ее снижение на 10 отн. % при введении в пек МНТ свидетельствует о повышении коксуюемости и спекаемости композиции. В ходе высокотемпературной обработки процессы удаления легколетучих компонентов пека сопровождаются поликонденсацией полиароматических углеводородов и изменением структуры композиции с переходом из твердого состояния в жидкоподвижное, а затем образованием кокса из связующего на поверхности и в порах наполнителя.

В технологии получения модифицированных пеков большое значение имеет способ введения наноматериала в пек и композицию. Например, применяя высокотемпературный пек, затруднительно вводить в него нанотрубки обычным сухим смешиванием с последующим заправлением. На следующем этапе работы исследовали способы механохимического воздействия при введении МНТ в высокотемпературный пек.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРИ ВВЕДЕНИИ НАНОСТРУКТУРНЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ПЕКА

В качестве наполнителя был выбран кокс пековый прокаленный каменноугольный по ТУ 0771-217-00190437-2006. Свойства кокса: зольность 0,15 %, содержание серы 0,28 %, выход легколетучих веществ 1,22 %, содержание влаги 0,45 %, действительная плотность 2,04 г/см³. В качестве связующего использовали высокотемпературный каменноугольный пек по ГОСТ 1038. Свойства пека: температура размягчения 145 °С, выход лег-

колетучих веществ 45,9 %, содержание α -фракции 48,5 %, зольность 0,25 %.

В качестве добавки использовали МНТ, полученные в РХТУ им. Д. И. Менделеева, синтезированные при 950–1000 °С методом осаждения из газовой фазы (метан). Катализатором служила трехкомпонентная смесь оксидов, включающая носитель (MgO) и активную фазу (смесь MoO₃ и CoO).

Влияние механохимического воздействия на свойства лабораторных образцов.

На всех подготовительных операциях изготовления углеродных порошковых материалов происходят важные химические изменения под действием механических сил и внешней среды. К их числу относятся активирование и инициирование процессов образования свободных радикалов, функциональных групп, химического взаимодействия компонентов смесей. Протекание этих процессов определяется (при прочих равных условиях) частотой механического воздействия, изменяющейся в зависимости от типа применяемого оборудования. Кроме того, различные виды используемого оборудования различаются по приложению механических сил: вальцы, смесители периодического действия, червячные машины вызывают в смесях в основном деформации сдвига, вибромельницы — изменения в материале за счет ударов и истирания. Отсюда и механохимические явления в агрегатах ударного действия испытывают хрупкие вещества, а в агрегатах срезающего действия — упруго-пластические [4].

Для определения влияния механохимических процессов на свойства получаемых образцов проводили модификацию смеси пека с нанотрубками в различных режимах и агрегатах: в планетарно-шаровой мельнице «Активатор-2sl» при двух режимах: 30 Гц, 20 с и 15 Гц, 20 с и в виброистирателе (40 Гц, 40 с). Исходную смесь получали следующим способом. Кокс измельчали в агатовой ступке и отбирали фракцию мельче 250 мкм. Далее предварительно смешивали пек с нанотрубками в заданных соотношениях в механическом смесителе в течение 1 ч. Полученную смесь пека с добавкой модифицировали в активаторе. Затем из смеси прессовали образцы в виде таблеток (50 МПа, 30 с) на ручном гидравлическом прессе. Образцы обжигали при 850 °С в течение 5 мин для определения значения критерия спекаемости ΔK как критерия качества композиции.

Экспериментально установлено [5, 6], что ΔK пека хорошо коррелирует с пределом прочности при сжатии образцов из коксопечевых масс. На рис. 1 показана зависимость ΔK от прочности обожженных и графитированных образцов. Экспериментальные точки хорошо ложатся на прямые, имеющие разный наклон, так как прочность графита и обожженного полуфабриката неодинакова. Полученная зависимость позволила авторам

прогнозировать спекающую способность связующего по отношению к определенному наполнителю и оценивать экспресс-методом возможную прочность углеродного материала. В работе [7] было отмечено, что по кривой зависимости ΔK от содержания связующего в исследуемой смеси можно определять оптимальное содержание связующего. Таким образом, величина критерия спекаемости определяется количественным соотношением связующее : наполнитель. По максимальным величинам ΔK различных смесей можно подобрать оптимальное соотношение компонентов коксопековой композиции с учетом степени дисперсности наполнителя.

Смеси компонентов готовили в следующем соотношении: 70 % кокса, 30 % пека и добавка МНТ (0,02 %, 0,03 %, 0,05 %). Полученные данные приведены в табл. 5. Наибольшие значения к.о. из пека в смеси наблюдаются при концентрации в образцах 0,02–0,03 мас. % добавки МНТ, а зависимости показателя ΔK не носят ярко выраженного характера. Максимальное значение ΔK (9,32 %) соответствует добавке МНТ в количестве 0,03 мас. % при модификации в мягком режиме (15 Гц).

Таблица 5. Влияние добавки МНТ на к.о. и ΔK в коксопековой композиции

Содержание МНТ, %	К.о., %	ΔK , %
<i>Без активации</i>		
0	60,51	8,95
0,02	61,12	8,49
0,03	60,51	8,40
0,05	59,84	9,16
<i>Активация в планетарной мельнице (30 Гц, 20 с)</i>		
0	60,55	9,05
0,02	61,16	9,15
0,03	60,85	9,19
0,05	59,23	7,54
<i>Активация в планетарной мельнице (15 Гц, 20 с)</i>		
0	60,60	8,65
0,02	60,61	8,44
0,03	60,80	9,32
0,05	60,45	8,86
<i>Активация в виброистирателе (40 Гц, 40 с)</i>		
0	60,20	8,84
0,02	60,15	8,82
0,03	60,32	8,80
0,05	60,28	8,77

Исходя из полученных данных дальнейшие исследования проводили на пековой матрице с добавкой МНТ в количестве 0,03 мас. %, модифицированной в планетарной мельнице в мягком режиме.

Влияние механохимического воздействия на свойства заготовок. Как и в случае с лабораторными образцами, предварительно смешивали пек с МНТ и полученную смесь модифицировали в аппаратах. Далее в смесильной машине готовили коксопековую массу. Полученную мас-

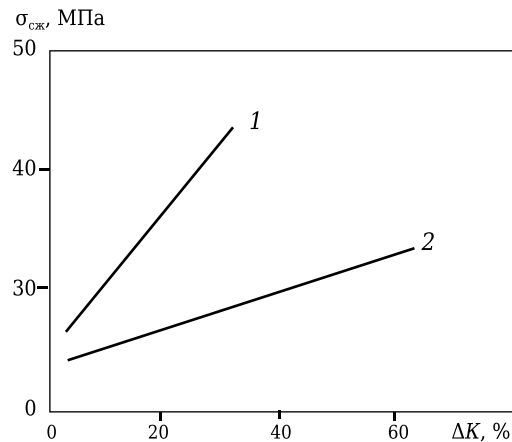


Рис. 1. Зависимость предела прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ от ΔK обожженных (1) и графитированных (2) образцов углеродного материала

су дробили на щековой дробилке и измельчали на виброистирателе. Для приготовления заготовок использовали фракцию мельче 315 мкм. Была проведена серия опытов с разной длительностью τ измельчения (3, 4 и 5 мин — дважды по 2,5 мин). Наилучшие результаты получены при $\tau = 3$ мин. Из полученного пресс-порошка прессовали заготовки диаметром 20 мм на гидравлическом прессе под давлением 60 МПа с выдержкой в течение 30 с. Далее заготовки обжигали до 900 °С со скоростью подъема температуры 2 °С/мин и выдержкой при 500 и 900 °С в течение 30 мин. Общая длительность обжига составила 8 ч 20 мин.

На начальном этапе были приготовлены и обожжены заготовки из смесей с различным соотношением кокса и пека, содержащего добавку МНТ в количестве 0,03 %. Цель данной части работы — подбор соотношения компонентов в материале. В смеси компонентов меняли соотношение кокса и пека: 63/37, 64/36, 66/34, 68/32. После обжига при 900 °С большое количество образцов получилось неправильной формы (образцы вспучились). Это происходило вследствие избыточного содержания пека в композиции. При соотношении кокса и пека 68/32 образцы получились без дефектов, и в дальнейшем образцы готовили при этом соотношении кокса и пека.

На следующем этапе выбирали параметры подготовки пресс-порошка — оптимальное время помола коксопековой массы. Были приготовлены образцы из коксопековой массы, измельченной при различной продолжительности (3, 4 и 5 мин — дважды по 2,5 мин). Изменение продолжительности помола влияет на размер образующихся частиц и качество взаимодействия кокса и пека в процессе обжига. Соотношение кокса и пека составляло 68/32, как было указано ранее.

На основе приведенных в табл. 6 данных по плотности обожженных заготовок диаметром 20 мм при различной длительности измельче-