

**Jerzy MYALSKI**  
Politechnika Śląska, Katowice

## **OKREŚLENIE WARUNKÓW KARBONIZACJI PREKURSORÓW DO WYTWARZANIA WĘGLA SZKLISTEGO**

### **Słowa kluczowe**

Karbonizacja, żywice fenolowo-formaldehadowe, piroliza, węgiel szklisty, parametry karbonizacji.

### **Streszczenie**

W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące procesów destrukcji termicznej materiałów polimerowych wykorzystanych do wytwarzania węgla szklistego. Na podstawie wyników analizy deriwatograficznej ustalono parametry karbonizacji polimerów, wybrano materiał prekursora i wytworzono z niego węgiel szklisty. Otrzymany materiał węglowy został rozdrobniony do wielkości około 0,1 mm i wykorzystany jako komponent modyfikujący właściwości ślizgowe.

### **Wprowadzenie**

Do modyfikacji właściwości fizycznych materiałów ślizgowych i ciernych często wykorzystywane są materiały węglowe. Główną zaletą materiałów zwęglonych lub kompozytów węglowych, stosowanych na elementy pracujące w warunkach tarcia, jest ich stabilność strukturalna w wysokich temperaturach [1, 2]. Materiały te nie topią się, a ich odporność na utlenianie jest bardzo wysoka [3]. Możliwość uzyskania korzystnych właściwości wynika między innymi z tego, że w węglu amorficznym lub włóknie węglowym procesy destrukcji zachodzą po przekroczeniu temperatury ich wytworzenia, a więc dopiero powy-

żej 1000÷1400°C [4, 5]. Otrzymany w wyniku procesów wysokotemperaturowych węgiel amorficzny cechuje się wysoką twardością, wysoką odpornością termiczną, wysoką przewodnością cieplną, bardzo niskim współczynnikiem rozszerzalności cieplnej i odpornością na szoki termiczne [6, 7]. Najczęściej znajduje zastosowanie jako materiał do pracy w silnie korodujących środowiskach w przemyśle chemicznym i metalurgicznych (elektrody, tygle). Jest również wykorzystywany w okładzinach ciernych samolotów i pociągów [8].

Zastosowanie w materiałach ślizgowych jako jednego z komponentów węgla szklatego pociąga za sobą problem wytworzenia węgla szklatego. Materiał ten jest stosunkowo drogi, nie stosowany powszechnie, stąd też w pracy starano się określić przydatności różnych rodzajów materiałów wyjściowych (prekursorów) oraz ustalenia parametrów technologii karbonizacji celem uzyskania materiału o określonych właściwościach przy stosunkowo niskich kosztach.

## 1. Wybór prekursorów węgla szklatego

Wynikiem tych badań miało być wybranie określonej grupy materiałów prekursora, ustalenie parametrów technicznych procesu karbonizacji różnych rodzajów żywic jako surowca do otrzymywania węgla szklatego. Specyficzne właściwości węgla szklatego uzyskuje się w procesach obróbki termicznej. Nie bez znaczenia jest również skład chemiczny materiału wyjściowego, technologia przygotowania prekursora do procesu zwęglania oraz ilość substancji (węgla) otrzymanej z materiału wyjściowego. Nietopliwość i nierozpuszczalność węgla sprawia, że osnowy węglowe otrzymuje się poprzez termiczny rozkład usieciowanych polimerów, związków węglowodorów w procesach rozkładu termicznego lub chemicznego [9, 10].

Rozkładowi termicznemu towarzyszą duże straty masy spowodowane wydzielaniem się gazowych produktów rozkładu. Proces ten jest przyczyną otrzymywania szkieletu węglowego zawierającego 15÷40% porowatości, który na dalszym etapie musi być dogęszczany prekursorem węgla z fazy gazowej [6, 9]. Dlatego też jednym z podstawowych kryteriów wyboru prekursora osnowy węglowej jest pozostałość węgla po procesie zwęglania. Zawartość węgla po procesach karbonizacji dla różnych rodzajów prekursorów polimerowych jest następująca:

- żywica fenolowo-formaldehidowa 53÷61%,
- żywica polifenyloacetylenowa 85%,
- paki węglowe i naftowe 70÷80%.

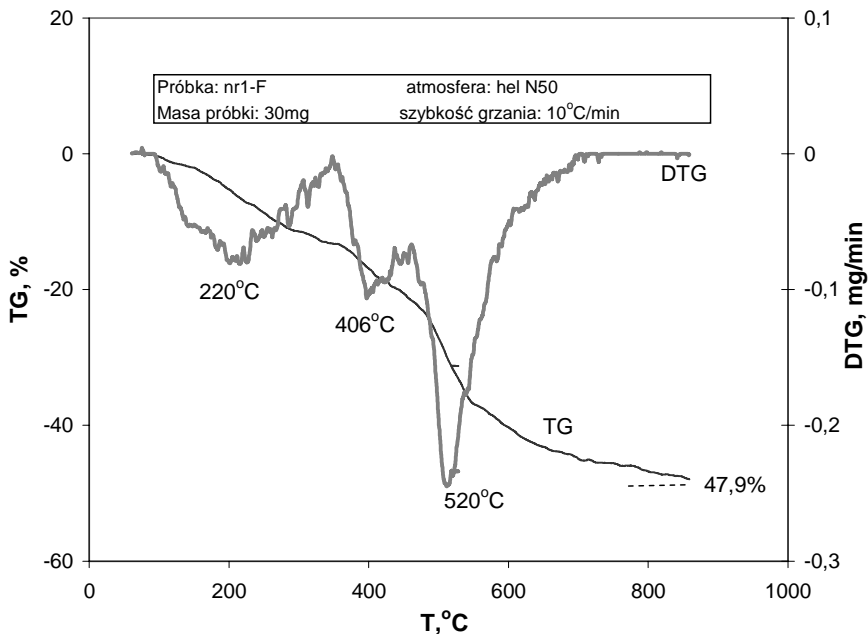
Powyższe dane wskazują, że struktury węgla szklatego korzystnie jest uzyskiwać z paków węglowych lub modyfikowanych żywic fenolowych. Jednak w przypadku paków wyjściowa forma prekursora utrudnia proces zwęglania i przygotowania węgla do postaci przydatnej w technologii wytwarzania kompozytów ślizgowych, a w przypadku drugim ograniczenia dotyczą przede wszystkim ceny surowca i jego dostępności.

Zdecydowano się na wybór jako prekursora węgla szklistych z żywic fenolowo-formaldehadowych. W badaniach użyto jako prekursorów węgla szklistego następujących rodzajów żywic fenolowych: żywicy rezolowej F 110, żywicy rezolowej FMP i żywicy nowolakowej N18. W badaniach wykorzystano również odpady wyrobów z osnową żywic fenolowych, zawierających jako wzmocnienie bawełnę lub papier, produkowanych przez IZO ERG Gliwice. Zastosowanie jako prekursorów wyrobów z żywic fenolowych podyktowane zostało względami ekologicznymi. Gdyby wyroby takie mogły być wykorzystywane do produkcji węgla szklistych, dałoby to możliwość utylizacji trudnych do zagospodarowania odpadów poprodukcyjnych i zużytych wyrobów.

## 2. Ustalenie parametrów procesu karbonizacji prekursorów

Do badań nad przebiegiem reakcji destrukcji w żywicach fenolowo-formaldehadowych wykorzystano termoanализator firmy SETRAM typu GDTD 16. Pomiar przeprowadzono w atmosferze helu 50N w zakresie temperatury 20–900°C. Szybkość przepływu gazu wynosiła 0,9 l/h. Inne parametry były określone poprzez: masa próbki – 30 mg, wzorzec – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, czułość DTA – 100 μV, szybkość wzrostu temperatury – 10°C/min.

Na rys. 1 przedstawiono przykładowy wykres analizy termogravimetrycznej materiału stosowanego do wytwarzania węgla szklistego – żywicy fenolowo-formaldehadowej F110.



Rys. 1. Krzywe TG i DTG termicznego rozkładu żywicy rezolowej F110

Badania deriwatograficzne rozkładu termicznego żywic wykazały wieloetapowy ubytek masy (krzywe TG i DTG). Przy szybkości ogrzewania 10°C/min rozkład żywicy zachodzi w zakresie temperatury od 200 do 550°C. Ubytek masy poszczególnych materiałów prekursora do temperatury 900°C przedstawiono w tabeli 1. Najwyższy ubytek masy posiada próbka z żywicy rezolowej FMP (54,7%), najmniejszy ubytek masy stwierdzono w próbce zawierającej mieszaninę żywic nowolakowej N18 i rezolowej F110 (około 39%). Całkowity ubytek masy próbek z żywicy nowolakowej był zbliżony do żywicy rezolowej F110. W przypadku mieszaniny żywicy fenolowej i nowolakowej ubytki masy były najmniejsze. Podobnie jest w przypadku odpadowych laminatów zawierających bawełnę lub papier. Początkowy, niewielki ubytek masy próbek wynika z odparowania wilgoci oraz wydzielania wolnego fenolu zawartego w żywicy. Najintensywniejsze zmiany zachodzą w przedziale temperatur 270÷480°C. Dalszemu wzrostowi temperatury towarzyszą mniejsze ubytki masy. Stwierdzono jednak, że całkowity ubytek masy laminatów jest o wiele większy i może dochodzić do 60% masy początkowej.

Wyniki badań termogravimetrycznych wykazały, że korzystne jest wykorzystanie mieszaniny żywic fenolowych nowolakowych i rezolowych, jednak utrudnieniem jest w takim przypadku wstępne mieszanie, a następnie homogenizacja komponentów i wygrzewanie, co dodatkowo utrudnia procesy związane z przygotowaniem prekursorów.

Wyniki badań odpadów kompozytowych na osnowie żywicy fenolowej zawierającej bawełnę lub papier pozwalają sądzić, że odpady te mogą być wykorzystane jako prekursor węglaszklisty.

Tabela 1. Wyniki badań deriwatograficznych żywic prekursorów węgla szklistego

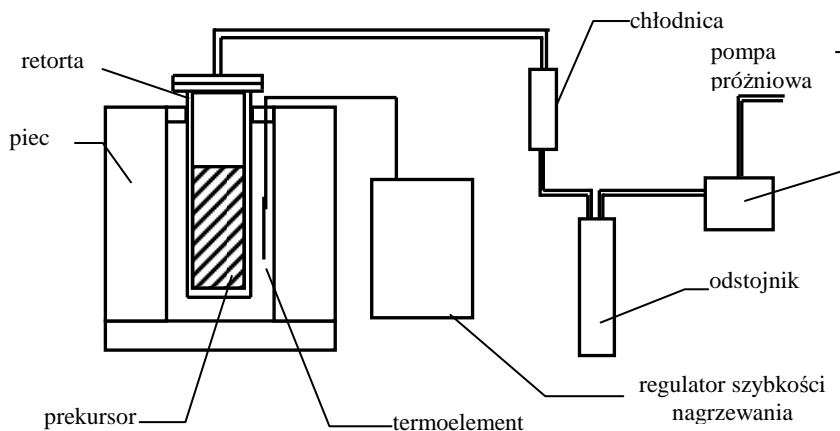
Rodzaj żywicy	Całkowity ubytek masy, $\Delta m, \%$	Temperatura, °C		
		Etap I	Etap II	Etap III
F110	47,9	220	-	520
FMP	54,7	264	411	525
N18	46,5	245	421	535
F110+N18	39,2	238	395	502
Odpad z bawełną	60,0	288	390	493
Odpad z papierem	61,2	277	378	468

### 3. Wytworzenie węgla szklistego

Wyniki badań termogravimetrycznych pozwoliły na ustalenie zakresu temperatury, w którym wydzielanie substancji gazowych jest szczególnie intensywne i ubytek masy zachodzi najszybciej. Na podstawie tych badań ustalono parametry cyklu zwęglania, tj. prędkość grzania, czas wygrzewania w temperaturze, w której procesy rozkładu żywicy zachodzą najintensywniej. W celu osiągnięcia

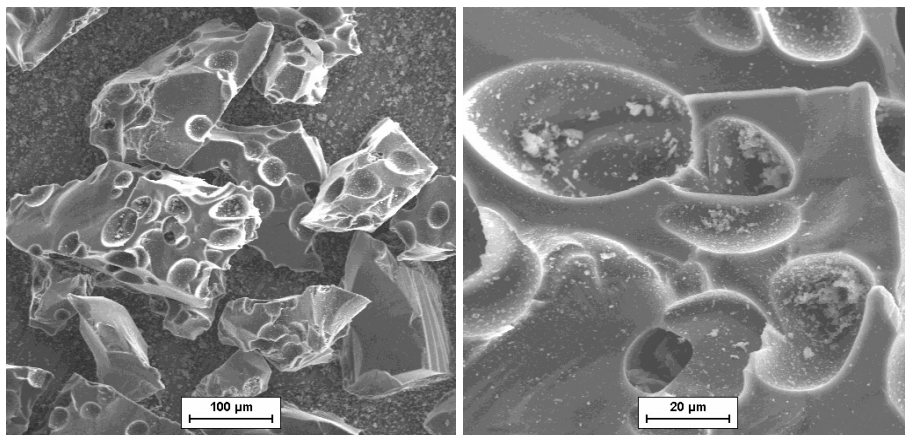
właściwej struktury karbonizowanych odpadów, proces karbonizacji należy prowadzić w taki sposób, aby w krytycznym zakresie temperatur, w którym procesy destrukcji są najbardziej intensywne, szybkość grzania była możliwie niewielka. Ustalono ją na maksymalnie 50°C/h. Parametry karbonizacji muszą zapewnić wydzielanie ze zwęglanego elementu wszystkich substancji poza węglem. Proces karbonizacji żywic prekursorów prowadzony był tylko do temperatury 1000°C, z etapem wygrzewania w tej temperaturze przez okres od 24 do 78 godzin.

Karbonizację prowadzono w retorcie umieszczonej w piecu oporowym wyposażonym w układy regulacji temperatury, systemy chodzenia i zbierania powstałych podczas pirolizy odpadów (rys. 2).

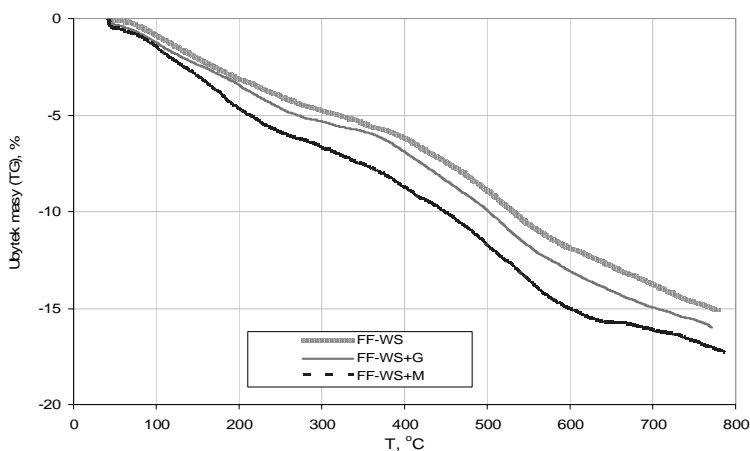


Rys. 2. Schemat układu do karbonizacji żywic fenolowo-formaldehydowych

Uzyskany węgiel szklisty, po rozdrobnieniu w młynie bijakowo-nożowym separowano na sicie o wielkości 0,2 mm (rys. 3), został wprowadzony do osnowy z żywicy fenolowo-formaldehydowej F 110 w celu sprawdzenia jego wpływu na proces destrukcji termicznej kompozytu. Badania termogravimetryczne przeprowadzono w podobnych warunkach jak przy procesach destrukcji prekursorów węgla szklistego. Badania te miały na celu weryfikację przydatności węgla szklistego jako napełniacza osnowy polimerowej podwyższającego temperaturę stosowania. W kompozytach jako osnowę wykorzystano żywicę fenolową F110 w ilości 50% wag., a napełniaczem były oprócz węgla szklistego (50% wag.) również napełniacze proszkowe grafit lub mosiądz w ilości 5% wag.



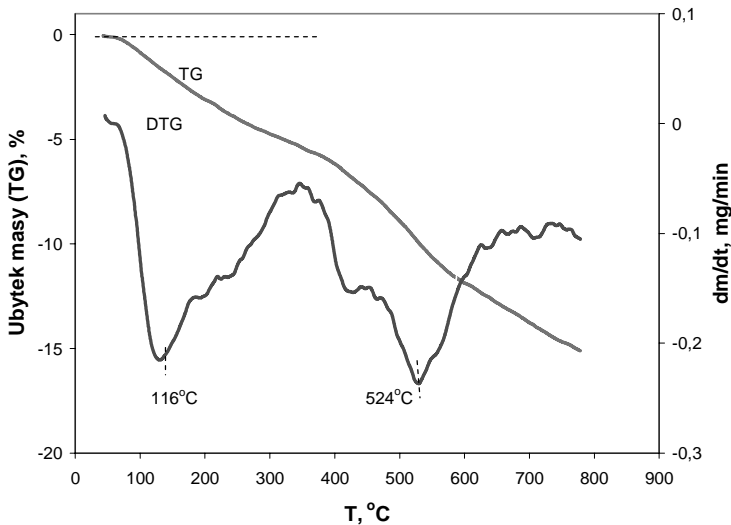
Rys. 3. Struktura cząstek węgla szklistego po karbonizacji żywicy fenolowo-formaldehidowej F110



Rys. 4. Ubytek masy kompozytu modyfikowanego węglem szklistym oraz grafitem i mosiądzem

Wyniki badań termogravimetrycznych kompozytów wykazały, że ubytek masy kompozytów do temperatury 800°C (rys. 4) był wyraźnie mniejszy niż samej żywicy osnowy (rys. 1). W przypadku kompozytu zawierającego jedynie węgiel szklisty, wynosił około 15%, a dla kompozytów dodatkowo modyfikowanych grafitem lub mosiądzem wynosił odpowiednio 16 i 17%. Świadczy to o stabilności termicznej zastosowanych napełniaczy, ale przede wszystkim węgla szklistego, gdyż pozostałe napełniacze dodatkowo zwiększają (w niewielkim stopniu) ubytek masy kompozytu. Krzywe DTA zarówno kompozytów jak i osnowy świadczą o reakcjach endotermicznych charakterystycznych dla procesów destrukcji. Dodatek napełniaczy zmniejsza i ogranicza intensywność procesów destrukcji termicznej, co można zauważyć na rys. 5 jako zmniejszenie

ubytku masy kompozytu zawierającego oprócz węgla szklistego grafit i mosiądz. Procesy destrukcji kompozytu i żywicy osnowy najintensywniej zachodzą w podobnej temperaturze wynoszącej około 520°C (rys. 1 i 5). Zmiana DTG w niższej temperaturze (do 220°C) związane są z procesami sieciowania żywicy i odparowania wody.



Rys. 5. Krzywe TG i DTG rozkładu termicznego kompozytu modyfikowanego grafitem i mosiądzem

Wyniki badań analizy termicznej wykazały, że dodatek węgla szklistego do żywicy fenolowo-formaldehidowej w dużym stopniu ogranicza procesy destrukcji termicznej. Możliwe jest zatem wykorzystanie badanych materiałów z osnową polimerową nawet w bardzo wysokich temperaturach i uniknięcia fadingu temperaturowego.

## Podsumowanie

Na podstawie analizy procesów destrukcji termicznej stwierdzono, że z punktu widzenia technologii otrzymywania węgla szklistego korzystne będzie wykorzystanie prekursorów z żywic fenolowych typu rezolowego. Jako materiałów prekursorów można również używać wyrobów odpadowych z osnową fenolową zawierających papier lub bawełnę. Wyroby takie mogłyby być wykorzystywane do produkcji węgla szklistych, co umożliwiłoby utylizację trudnych do zagospodarowania odpadów poużytkowych.

Uzyskany w procesie karbonizacji węgiel szklisty, wprowadzony do osnowy polimerowej, znacznie ograniczył procesy związane z destrukcją termiczną. Można zatem przypuszczać, że materiał węglowy uzyskany w procesach wyso-

kotemperaturowej pirolizy będzie przydatny do wytwarzania kompozytów jako komponent ograniczający procesy destrukcji i stabilizujący właściwości mechaniczne i fizyczne w temperaturze podwyższonej.

### **Bibliografia**

1. Windhorst T., Blount G.: Carbon – Carbon composites: a summary of recent developments and applications. *Materials & Design*, 1997, 18, 11–15.
2. Fitzer E: Carbon fibres and their composites. Springer Verlag, 1989.
3. Blanco C., Bermejo J., Marsh H., Menendez R.: Chemical and physical properties of carbon as related to brake performance. *Wear*, 1997, 213, 1–12.
4. Myalski J.: Kształtowanie właściwości skojarzeń ciernych z wykorzystaniem materiałów ciernych zawierających węgiel o strukturze amorficznej. *Kompozyty*, 2001, 1, 203–206.
5. Ostrowskij W.S., Wirgiliew J.S., Kostikow W.I., Szupkow N.N.: *Iskustwiennyj grafit*. *Mietallurgija*, Moskwa, 1986.
6. Vaidyaraman. S., Lackey W. J.: Forced flow-thermal gradient chemical vapour infiltration (FCVI) for carbon/karbon. *Carbon*, 1995, 33, 1211–1215.
7. Neumeister V.: The effect of fiber architecture on the mechanical properties of carbon-carbon fiber composites. *Acta Materialia*. 1996, 44, 573–585.
8. Ścieszka S., F.: *Hamulce cierne*. ITE, Radom, 1998.
9. Li H., Hou Y., Chen Y.: Densification of unidirectional carbon-carbon composites by isothermal chemical vapor infiltration. *Carbon*, 2000, 38, 423–427.
10. Hokao M., Hironaka S., Suda Y. Yamamoto Y.: Friction and wear properties of graphite/glassy carbon composites. *Wear*, 2000, 1, 54–62.

Recenzent:

**Jacek MACHNIKOWSKI**

*Praca naukowa finansowana ze środków Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego, wykonana w ramach realizacji Programu Wieloletniego pn.: „Dосkonalenie systemów rozwoju innowacyjności w produkcji i eksploatacji w latach 2004–2008”.*



## **Carbonization conditions of precursors for production of glassy carbon**

### **Key words**

Carbonization, phenol-formaldehyde resins, thermal decomposition, glass carbon, carbonization conditions.

### **Summary**

The work presents research results considering thermal destruction processes of polymer materials utilized for the production of glassy carbon. On the basis of the thermogravimetric analysis' results the parameters of the polymers' carbonization were determined, precursor's material was selected and glassy carbon was produced from it. The obtained carbon material was disintegrated to size about 0.1 mm and applied as a component modifying the sliding and thermal properties.

