

WOJCIECH MACEK<sup>1</sup>, ANNA GANCARCZYK<sup>1</sup>, MARZENA IWANISZYN<sup>1</sup>, KATARZYNA SINDERA<sup>1</sup>, MATEUSZ KORPYS<sup>1</sup>, BOGUSZ STĘPAK<sup>2,3</sup>, ANDRZEJ KOŁODZIEJ<sup>1,4</sup>

## STRUKTURA WEWNĘTRZNA PIAN RVC

1 - Instytut Inżynierii Chemicznej PAN Gliwice, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

2 - Nanores Sp. z o. o. Sp. k., ul. Bierutowa 57-59, 51-317 Wrocław

3 - Politechnika Wrocławska, Wydz. Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

4 - Politechnika Opolska, Wydz. Budownictwa i Architektury, ul. Katowicka 48, 45-061 Opole

Analiza wewnętrznej struktury szkieletu pian węglowych (Reticulated Vitreous Carbon, RVC), przeprowadzona za pomocą mikrotomografii komputerowej, nie pozwoliła w sposób jednoznaczny określić w jakim stopniu ich struktura jest nieciągła. Dlatego, w celu dokładniejszej obserwacji zastosowano elektronową mikroskopię skaningową oraz optyczną. Wykonano również mikroprzekroje plazmą ksenonu i ablacją laserową. Ponadto przeanalizowano topografię powierzchni przełomu szkieletu pian RVC. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że szkielet pian RVC nie wykazuje wewnętrznej porowatości.

*Słowa kluczowe:* piany RVC, mikrotomografia komputerowa, mikroskopia, ablacja laserowa

The analysis of the internal structure of RVC foams (Reticulated Vitreous Carbon) skeleton carried out by computed microtomography, did not allow to unambiguously determine to what extent their structure is discontinuous. Therefore, for more accurate observation, scanning electron microscopy and optical microscopy were used. Micro-cuts with Xenon plasma and laser ablation were also done. In addition, the topography of the breakthrough surface of the RVC foam skeleton was analyzed. On the basis of the conducted tests, it was found that the RVC foam skeleton does not show internal porosity.

*Keywords:* RVC foam, computed microtomography, microscopy, laser ablation

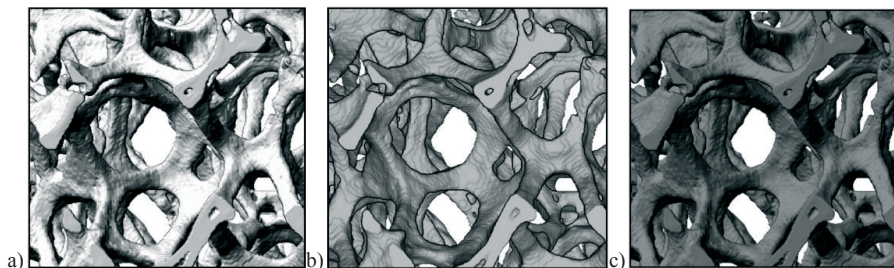
### 1. WPROWADZENIE

Pierwszymi materiałami węglowymi które zostały zastosowane w przemyśle, obok naturalnego diamentu, były tak zwane węgle klasyczne, jak np. sztuczny grafit, sadze czy węgiel aktywny. Jednak intensywny rozwój tego typu materiałów, który rozpoczął się w latach 60. ubiegłego wieku, przyczynił się do powstania nowych materiałów

węglowych, takich jak włókna węglowe, węgle diamentopodobne (diamond-like carbon) lub szkłopodobne (glass-like carbon). W latach 80. XX wieku przełomowym było odkrycie tzw. nanowęgli, takich jak nanorurki węglowe, fulereny czy grafen.

Do materiałów węglowych podobnych do szkła należą szkliste piany węglowe (RVC, Reticulated Vitreous Carbon), które charakteryzują się prostą trójwymiarową strukturą opartą o tzw. mostki [1, 2]. Są to materiały charakteryzujące się dużą porowatością (do 97%) i jednocześnie dużą powierzchnią właściwą, a równocześnie przewodzą prąd. Ponadto, co niezwykle ważne w wielu procesach, piany te są obojętne chemicznie. Dlatego znalazły one zastosowanie jako izolatory ciepła, absorbery energii, elektrody w procesach elektrochemicznych, filtry gazów i cieczy, zwłaszcza żrących środków chemicznych oraz w biomedycynie. Pierwsze piany RVC otrzymane zostały przez Forda w latach 60. [3] metodą pirolizy termoutwardzonej piany polimerowej. Proces ten w nieco zmodyfikowanej formule stosowany jest do dnia dzisiejszego i w uproszczeniu można go przedstawić następująco: wzorcowa piana polimerowa (np. poliuretanowa) impregnowana żywicą (np. fenolową, furfurylową lub epoksydową) poddana zostaje pirolizie, w wyniku czego otrzymywana jest piana RVC, co schematycznie przedstawiono na rys. 1. Proces ten jest bardzo obiecującą metodą, pozwalającą poprzez dobór wyjściowej piany polimerowej, kontrolować strukturę porów, gęstość porów oraz porowatość otrzymywanej piany RVC.

Jak zauważył Inagaki [4], na powierzchni węgla o strukturze podobnej do szkła zaobserwować można cienką warstwę o większym stopniu krystaliczności w porównaniu do wewnętrznej struktury piany, szczególnie gdy piana poddawana była obróbce cieplnej w wysokiej temperaturze. Jednak jak pokazały badania zaprezentowane w pracy Piątka i wsp. [5], na podstawie badań przeprowadzonych techniką mikrotomografii komputerowej, dla piany RVC zaobserwowano wręcz pewne nieciągłości (puste przestrzenie) w wewnętrznej strukturze szkieletu. Nieciągłości te mogą w istotny sposób wpływać na współczynniki transportu ciepła, bowiem ich obecność może prowadzić do zmniejszenia liczby Nu nawet o 40% w porównaniu do szkieletu o strukturze litej [6].



Rys. 1. Schemat otrzymywania piany RVC: a) wyjściowa piana polimerowa, b) piana polimerowa po impregnacji żywicą, c) piana polimerowa po procesie pirolizy, tj. piana RVC

Fig. 1. Scheme of RVC foam production: a) template polymer foam, b) polymer foam after resin impregnation, c) polymer foam after carbonization, i.e. RVC foam

Dlatego celem niniejszej pracy było dokładniejsze sprawdzenie struktury wewnętrznej piany RVC za pomocą nieniszczących i niszczących technik od skali -makro do -nano i weryfikacja na ich podstawie wewnętrznej struktury piany RVC otrzymanej metodą mikrotomografii komputerowej.

## 2. MATERIAŁY I METODY BADAWCZE

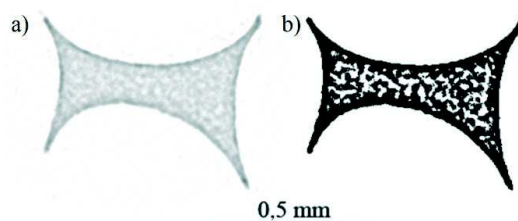
Analizę struktury wewnętrznej pian RVC 30, RVC 45, RVC 80 i RVC 100 (ERG Materials and Aerospace Corp.) o gęstości porów wynoszącej odpowiednio 30, 45, 80 i 100 porów na cal liniowy (PPI) przeprowadzono techniką rentgenowskiej mikrotomografii komputerowej ( $\mu$ -CT). Do pomiarów zastosowano mikrotomograf SkyScan 1172 (Aartselaar, Belgia) wyposażony w lampę rentgenowską o mocy 8 W i maksymalnym napięciu 80 kV. Obróbkę obrazu przeprowadzono tzw. metodą progowania globalnego (GT) [5, 7].

Następnie w celu weryfikacji struktury wewnętrznej piany RVC wykonano jej przekrój stosując wiązkę jonów plazmy ksenonu. Metoda skupionej wiązki jonów plazmy ksenonu Xe-PFIB (Plasma Focused Ion Beam) w połączeniu z wysokorozdzielczym mikroskopem elektronowym SEM pozwoliła na wykonanie i analizę przekrojów w nano- i mikroskali [8]. Przy obróbce materiału plazmą ksenonu, każdy z mikroprzekrojów po wstępnym trawieniu prostokąta miał szerokość 60  $\mu$ m

i głębokość 60  $\mu$ m (lub otwór przelotowy). Po zakończeniu dodatkowego polerowania szerokość przekroju uległa powiększeniu. Za pomocą lasera ArF (rys. 5a) oraz CO<sub>2</sub> (rys. 5b) usunięto również powierzchniowe warstwy materiału (ablacja laserowa). Do pierwszej z wymienionych technik zastosowano stację do mikroobróbki laserowej ProMaster Optec ArF (193 nm). Laser ekscymerowy, pozwolił na ablację z czasem trwania impulsu 6ns, przy długości fali 193 nm [9]. W drugim przypadku zastosowano laserowy system do grawerowania Trotec Speedy 300, wyposażony w laser CO<sub>2</sub> firmy Synrad, Inc. Laser CO<sub>2</sub> charakteryzował się długością fali 10,6  $\mu$ m i czasem trwania impulsu rzędu setek mikrosekund [10]. Obserwacje próbek po ablacji laserowej przeprowadzono za pomocą mikroskopu Keyence VHX-5000 wyposażonym w obiektyw o zakresie powiększenia 500 - 5000 x. Przeprowadzono także obserwację przełomów pian przy pomocy mikroskopu elektronowego (SEM).

## 3. WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

Na rysunku 3 pokazano obraz wewnętrznej struktury mostka piany RVC otrzymany metodą  $\mu$ CT przed (rys. 2.a) i po przeprowadzeniu binaryzacji metodą GT (2.b).



Rys. 2. Obraz wewnętrznej struktury piany RVC 30 otrzymany metodą  $\mu$ CT: a) surowy, b) po binaryzacji  
 Fig. 2. Image of the RVC foam internal structure obtained by the  $\mu$ CT method: a) original, b) after binarization operation

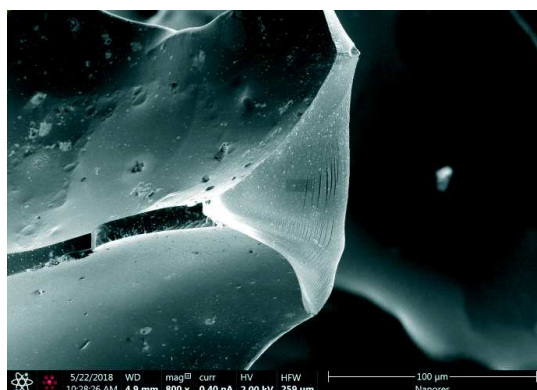
Jak można zauważyć, na obu obrazach widoczna jest wyraźna nieciągłość wewnętrznej struktury szkieletu, tzw. „gąbczasta struktura” [5]. Z drugiej jednak strony, porowatość wewnętrzna szkieletu piany wyznaczona w oparciu o metodę mikrotomografii komputerowej (Tabela 1) wskazuje, że te puste przestrzenie są niewielkie, właściwie pomijalnie małe.

Dlatego konieczna była weryfikacja otrzymanych informacji i stwierdzenie, jaka jest rzeczywista struktura wewnętrzna szkieletu pian RVC: bardziej lita czy „gąbczasta”.

Już pierwsze badania wykonane dla przełomu szkieletu piany RVC metodą SEM wskazały, że struktura szkieletu jest raczej ciągła, to znaczy, że nie zaobserwowano żadnych nieciągłości na powierzchni przełomu, co pokazano na rys. 3.

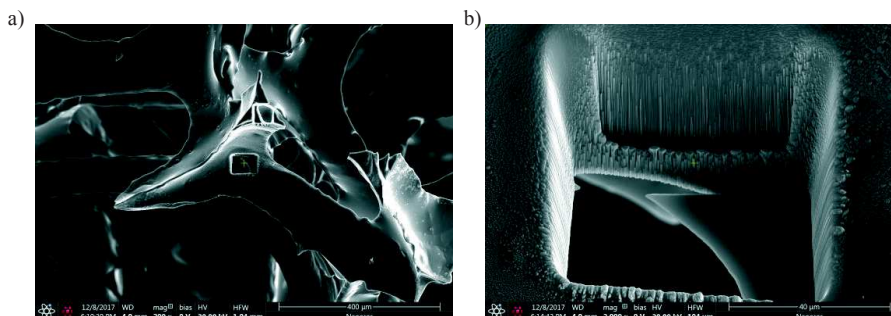
Tabela 1. Porowatość wewnętrzna pian RVC  
 Table 1. Closed porosity of RVC foams

Piana	Porowatość wewnętrzna [%]
RVC 30	0,49
RVC 45	1,31
RVC 80	0,41
RVC 100	0,41



Rys. 3. Obraz SEM przełomu piany RVC 100. Powiększenie: 800 x  
Fig. 3. SEM images of RVC 100 foam fracture. Magnification: 800 x

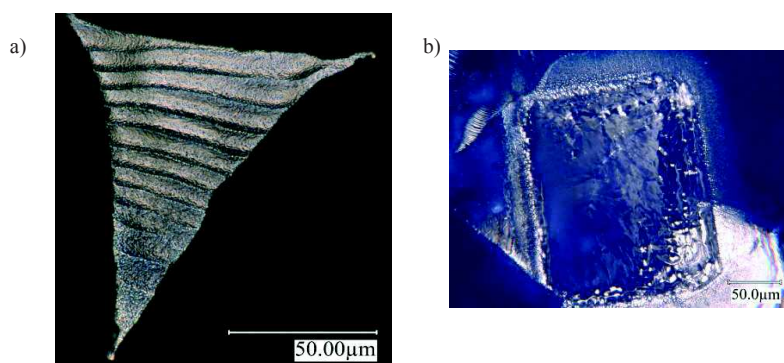
Jednak istnieje możliwość, że w szkielecie piany mogą występować liczne puste przestrzenie - wewnętrzne pory o strukturze zamkniętej i małej objętości, które nie uwidoczniają się na tak przygotowanej powierzchni. Dlatego wykonano kolejne obrazy SEM za pomocą mikroskopu FEI Xe-PFIB dla mikroprzekrojów otrzymanych przy użyciu plazmy ksenonu, co pokazano na rys. 4. Również w tym przypadku, pomimo zastosowania powiększenia rzędu 2000 x, nie zaobserwowano nieciągłości w strukturze szkieletu piany RVC.



Rys. 4. Obrazy piany RVC 45 SEM-PFIB przekroju w powiększeniu: a) 200x, b) 2000 x  
Fig. 4. SEM-PFIB images of RVC 45 cross section with magnitude a) 200x, b) 2000 x

Podjęto również próbę ablacji laserowej za pomocą lasera ArF i CO<sub>2</sub>, jednak jak pokazały obrazy wykonywane za pomocą mikroskopu optycznego Keyence VHX-5000, powierzchnia próbki węglowej ulega w tym przypadku zbyt dużym zniekształceniom, co widać na rysunkach 5.a i 5.b, przedstawiających odpowiednio ablację laserem CO<sub>2</sub> i laserem ArF. Jak można zauważyć, zastosowanie lasera, czyli obróbki wysokotemperaturowej, powoduje, że struktura warstwy wierzchniej

materiału ulega zmianie, a co za tym idzie, jednoznaczna interpretacja otrzymanych wyników jest utrudniona.



Rys. 5. Obraz powierzchni poddanych ablacji laserem a) CO<sub>2</sub> dla piany RVC 100, b) ArF dla piany RVC 30

Fig. 5. Image of the surface treated with laser ablation a) CO<sub>2</sub> for RVC 100 foam, b) ArF for RVC 30 foam

#### WNIOSKI

- W pracy przedstawiono wyniki badań wewnętrznej struktury szkieletu pian RVC przeprowadzone metodą mikrotomografii komputerowej. Na ich podstawie nie można w sposób jednoznaczny stwierdzić, czy wewnętrzna struktura szkieletu pian RVC jest lita, czy wykazuje pewne nieciągłości w swej strukturze.
- W celu rozstrzygnięcia powyższej wątpliwości zastosowano szereg technik nieniszczących (m.in. SEM) oraz niszczących (ablacja laserowa, wytrawianie plazmą ksenonu). Na ich podstawie można stwierdzić, że w wewnętrznej strukturze szkieletu pian RVC nie zaobserwowano pustych przestrzeni (wewnętrznej porowatości).
- Zastosowane metody ablacji laserowej nie są odpowiednią techniką do obserwacji wewnętrznej struktury szkieletu pian węglowych, ponieważ wskutek obróbki wysokotemperaturowej ich powierzchnia ulega zbyt dużym deformacjom.

*Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki (Projekt nr Dec-2016/23/B/ST8/02024).*

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] Gancarczyk, A., Iwaniszyn, M., Piątek, M., Leszczyński, B., Ziółkowski, G., Piech, D., Janus, B., Kleszcz, T., Kołodziej, A., 2016, Parametry morfologiczne pian stałych – metody i wyzwania, *Prace Naukowe ICh PAN*, 20; 63-75.
- [2] Sarna, W., Kozakiewicz, J., Przybylski, J., and Sylwestrzak, K., 2016, RVC - reticulated vitreous carbon. Structure, precursor polymer materials, process of manufacturing and applications, *Inż. Mat.* 37; 81-94, DOI: 10.15199/28.2016.2.6.
- [3] Ford W., 1964, Method of making cellular refractory thermal insulating material, Union Carbide Corp., Patent nr. US3121050 (A).
- [4] Inagaki M., Kang F., *Materials science and engineering of carbon: fundamentals*, Elsevier, 2014.
- [5] Piątek, M., Gancarczyk, A., Iwaniszyn, M., Jaroszyński, M., Janus, B., Pędrys, R., Kleszcz, T., Kryca, J., Owczarek, F., Kołodziej, A., 2015, Parametry morfologiczne i współczynniki transportowe szklanych pian węglowych (RVC), *Prace Naukowe ICh PAN*, 19; 75-84.
- [6] Moon, C., Kim, D., Abadi, G. B., Yoon, S. Y., and Kim, K. C., 2016, Effect of ligament hollowness on heat transfer characteristics of open-cell metal foam, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 102; 911-918, DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.06.068.
- [7] Gancarczyk, A., Iwaniszyn, M., Piątek, M., Leszczyński, B., Ziółkowski, G., Piech, D., Janus, B., Kleszcz, T., Kołodziej, A., 2016, Parametry morfologiczne pian stałych – metody i wyzwania, *Prace Naukowe ICh PAN*, 20; 63-75.
- [8] Burnett, T. L., Kelley, R., Winiarski, B., Contreras, L., Daly, M., Gholinia, A., Burke, M. G., Withers, P. J., 2016, Large volume serial section tomography by Xe Plasma FIB dual beam microscopy, *Ultramicroscopy*, 161; 119-129, DOI: 10.1016/j.ultramic.2015.11.001.
- [9] Stępak B.D., Antończak A.J., Szustakiewicz, K., Pezowicz, C., Abramski, K. M., 2016, The influence of ArF excimer laser micromachining on physicochemical properties of bioresorbable poly(L-lactide), *Proc. SPIE 9736, Laser-based Micro- and Nanoprocessing X*, 97361T, Bellingham, DOI: 10.1117/12.2218380.
- [10] A.J. Antończak, B.D. Stępak, Szustakiewicz, K., Wojeik, M. R., Abramski, K. M., 2014, Degradation of poly(L-lactide) under CO<sub>2</sub> laser treatment above the ablation threshold, *Polym. Degrad. Stab.*, 109; 97-105, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.07.004.

WOJCIECH MACEK, ANNA GANCARCZYK, MARZENA IWANISZYN, KATARZYNA SINDERA,  
MATEUSZ KORPYŚ, BOGUSZ STĘPAK, ANDRZEJ KOŁODZIEJ

## INNER STRUCTURE OF THE RVC FOAM

One of the modern carbon materials are glassy carbon foams (RVC, Reticulated Vitreous Carbon), which are characterized by high porosity (up to 97%) and large specific surface, they can conduct electric current and are chemically inert [1, 2]. They are produced by the pyrolysis of a template polyurethane foam impregnated with resin [3], Fig. 1.

Studies performed with the use of computed microtomography (micro-CT) in [5] have shown for RVC foams discontinuities (voids) in the internal structure of the skeleton, which may affect the heat transport [6]. The purpose of this work was to verify, the internal structure of the RVC foam, using selected techniques.

The analysis of the structure of RVC foams with pore density of 30, 45, 80 and 100 pores per linear inch (PPI) (ERG Materials and Aerospace Corp.) was carried out using the micro-CT technique (SkyScan

1172, Aartselaar, Belgium) [5, 7]. In addition, cross-sections of foam with Xenon plasma (Plasma Focused Ion Beam, Xe-PFIB) were performed and cross-section analysis was performed in nano- and microscale using the SEM microscope [8]. The micro-cuts were 60  $\mu\text{m}$  wide and 60  $\mu\text{m}$  deep (or through hole). Additionally, using ArF laser (ProMaster Optec ArF, 193 nm, 6ns pulse time [9]) and CO<sub>2</sub> laser (Trotec Speedy 300 laser CO<sub>2</sub> Synrad, Inc., 10.6 $\mu\text{m}$  pulse time of hundreds of microseconds [10]), the surface layers of the material were removed (laser ablation). Observations were performed using the Keyence VHX-5000 microscope (magnification 500 - 5000 x).

Fig. 2 shows the tomography of the RVC foam strut structure. The discontinuity of the structure ("spongy" structure) is clearly visible [5], but the internal porosity of the skeleton is small (Table 1). The SEM studies of the RVC foam breakthrough did not show material discontinuities (Figure 3), which does not exclude small closed pores. Therefore, SEM images (FEI Xe-PFIB magnification 2000 x microscope, Fig. 4) were taken for the micro-cuts obtained with Xenon plasma, but no skeleton discontinuities were observed.

During laser ablation (ArF and CO<sub>2</sub> lasers with Keyence VHX-5000 optical microscope), the surface becomes significantly distorted (Figures 5.a and 5.b for CO<sub>2</sub> and ArF laser ablation, respectively) due to excessively high temperature.

Computed microtomography did not confirm unambiguously whether the RVC foam skeleton is solid or spongy. SEM observations of foam breakthrough and etching by Xenon plasma did not reveal any discontinuities in the structure. Laser ablation did not produce unambiguous results due to serious surface distortions.

*Received: 24.09.2018*

*Accepted: 22.10.2018*