

С. В. Шулепов

ФИЗИКА
УГЛЕГРАФИТОВЫХ
МАТЕРИАЛОВ



Москва «МЕТАЛЛУРГИЯ»
1972

Предисловие

Физика углеродистых материалов. ШУЛЕПОВ С. В. Изд-во «Металлургия», 1972, с. 256.

В книге дано систематическое описание механических, тепловых и электрофизических свойств углеродистых тел, применяемых в электрометаллургии, атомной промышленности, ракетной технике, электротехнике и химическом машиностроении. Большое внимание уделено выяснению закономерностей образования углеродистых тел при термической обработке прессованных углеродистых заготовок. В книге широко используется термодинамический метод для исследования процесса графитообразования в гетерогенной углеродистой системе, обсуждается большое число экспериментальных работ, в том числе и работ автора с сотрудниками, опубликованных в последние годы в отечественной и зарубежной периодической печати.

Книгу с интересом прочтут не только специалисты, занимающиеся производством и эксплуатацией углеродистых материалов и исследованием их физико-химических свойств, но и все те, кто интересуется физическими проблемами этого класса твердых тел. Илл. 130. Табл. 45. Библ. 819 назв.

Углеродистые материалы нашли широкое применение в черной и цветной металлургии, в ядерной энергетике и ракетной технике, в электротехнике и химическом машиностроении. В настоящее время наблюдается дальнейшее расширение областей применения изделий из углеродистых материалов.

Использование этих материалов в разнообразных областях техники и промышленности обусловлено их уникальными свойствами. Углеродистые и графитовые материалы обладают высокой огнеупорностью, инертностью ко многим металлам, шлакам выше температуры их плавления и другим коррозионным средам. Они имеют высокую механическую прочность, которая сохраняется, а у графита даже растет с повышением температуры. Отношение прочности к удельному весу при комнатных температурах у пиролитического графита составляет 10^4 , что превышает аналогичную величину для вольфрама и нержавеющей стали. Низкий коэффициент линейного расширения позволяет получать конструкционные изделия из углеродистых материалов, отличающиеся постоянством размеров при повышенных температурах. Они обладают довольно хорошей тепло- и электропроводностью. Теплопроводность пиролитического графита, например, вдоль слоев выше, чем у меди, а в направлении, перпендикулярном слоям, — ниже, чем у керамики. Высокая теплопроводность графита в сочетании с низким модулем упругости и коэффициентом линейного расширения обеспечивают ему высокую термическую стойкость и снижают до минимума возможность растрескивания изделий из графита при тепловых ударах.

Чистый графит имеет низкий коэффициент поглощения нейтронов, равный примерно $3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, и самый высокий (после тяжелой воды) коэффициент замедления (~ 200), что и позволяет использовать графит в реакторах.

Физико-химические и механические свойства углеродистых материалов формируются на всех этапах производства последних, начиная от выбора и приготовления сырья и кончая высокотемпературной обработкой заготовок в графитировочных печах. Введение новых дополнительных технологических операций (например, пропитка углеродистых изделий импрегнатами органического и неорганического происхождения, обжиг под давлением, термомеханическая обработка и т. п.), использование более совершенного современного оборудования, улучшение рецептуры, ведение процессов обжига и графитации по научно обоснованным температурно-временным режимам, — все это значительно изменяет свойства углеродистых изделий, позволяет полу-

чать последние с необходимым сочетанием физико-химических и механических свойств.

В настоящей книге описаны закономерности в изменении свойств углеродных материалов в зависимости от условий их получения и температуры. Обсуждение экспериментальных данных проведено на основе существующих теоретических представлений о твердом теле. Все разделы книги связаны между собой. В каждой последующей главе в какой-то мере используются данные, описанные в предыдущих. Однако автор стремился вести изложение таким образом, чтобы каждая из глав книги представляла собой законченное целое.

Изложенный в книге материал является обобщением большого числа публикаций советских и зарубежных ученых. В ней приведены также результаты экспериментальных работ, проведенных автором с сотрудниками.

Автор искренне благодарит всех товарищей по работе, принимавших участие в обсуждении изложенных материалов и оказавших помощь в написании этой книги.

Глава I

Атом углерода и характеристика его связей

В этой книге рассматриваются закономерности образования и физические свойства углеродных тел, состоящих почти на 100% из атомов углерода. Особенности формирующихся структур графитируемых тел во многом определяются особенностями углерод-углеродных связей в этих структурах. Поэтому целесообразно в первую главу включить некоторые сведения, относящиеся к валентным состояниям атомов углерода и характеристикам углерод-углеродных связей.

В конце главы приведена диаграмма состояния углерода, где показаны области термодинамической устойчивости различных фаз углерода. На ней отмечены области стабильного существования двух модификаций конденсированного углерода — алмаза и графита.

1. АТОМ УГЛЕРОДА

Углерод в периодической системе Д. И. Менделеева расположен в четвертой группе. Его порядковый номер равен 6, а атомная масса 12,011. Ядро атома состоит из шести протонов и шести нейтронов. Нейтральный атом углерода содержит шесть электронов.

Два из шести электронов атома С находятся вблизи ядра и образуют первый электронный слой (*K*-слой). Символически состояния первых двух

электронов записывают так: $1s^2$. Это соответствует главному квантовому числу (n), равному 1, и азимутальному квантовому числу (l), равному 0. В состоянии $1s$ находятся два электрона, что отражено показателем при s . Следующие четыре электрона атома углерода образуют второй электронный слой (*L*-слой). Два из четырех электронов находятся в состоянии $2s$ ($n = 2, l = 0$), а два оставшихся — в состоянии $2p$ ($n = 2, l = 1$).

В нейтральном атоме углерода распределение шести электронов представляется конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^2$. Она описывает основное состояние атома. В этом состоянии атом углерода двухвалентен.

В дальнейшем при качественном рассмотрении состояний электронов в атоме углерода используем выводы квантовой теории водородоподобного атома.

Движение электронов в атоме описывают с помощью волнового уравнения Шредингера:

$$\nabla^2 \psi + (8\pi^2 m / h^2) (E - V) \psi = 0,$$

где ∇^2 — оператор Лапласа;
 ψ — волновая функция, описывающая движение электрона;
 $(E - V)$ — кинетическая энергия электрона, движущегося в потенциальном поле $V(r)$.

Если представить изолированный атом углерода как центрально-симметричную систему, то к нему можно применить теорию, развитую для водородоподобных атомов. Она основывается на уравнении Шредингера и его решениях. Математический аспект теории рассматривается во многих руководствах, в частности в работах [1, 2], и приводить его здесь нет необходимости.

Волновое уравнение для электрона в центрально-симметричном поле представляется в сферических координатах и решается методом разделения переменных r, θ, φ . Установлено, что уравнение для радиальной части имеет сферически симметричные решения, которые не зависят от конкретного вида потенциала $V(r)$. Оно разрешимо при условии целочисленных значений главного квантового числа n . Два других уравнения, характеризующих сферическую часть, разрешимы при целочисленных значениях l и m , которые соответственно называются азимутальным (орбитальным) и магнитным квантовыми числами. Для характеристики направления спина электрона вводят четвертое квантовое число $m_s = \pm 1/2$. Названные квантовые числа принимают значения:

$$n = 1, 2, 3, \dots; l = 0, 1, \dots, \\ n - 1; m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l.$$

Энергия электрона в атоме определяется главным квантовым числом n и не зависит от квантовых чисел l и m , т. е. энергетические уровни в водородоподобных атомах вы-

рождены. При нарушении сферической симметрии поля, что наблюдается у многоэлектронных атомов, энергетические уровни расщепляются на подуровни, определяемые орбитальным квантовым числом. Подуровни обозначаются спектроскопическими символами. Орбитальным квантовым числам 0, 1, 2, 3 соответствуют спектроскопические символы s, p, d, f . Таким образом, состояние электрона в атоме характеризуется совокупностью квантовых чисел, которые вытекают из решений уравнения Шредингера. Волновые функции, являющиеся решениями этого уравнения, описывают волновые свойства электронов. Полные волновые функции представляют собой произведения радиальных и сферических функций.

Квадрат радиальной функции трактуется как вероятность $W_{nl}(r)$ нахождения электрона на расстоянии r от ядра (рис. 1). Придавая квантовым числам n и l различные значения, находят распределение вероятностей в зависимости от величины r .

Из рис. 1 следует, что вероятности нахождения электрона на разных расстояниях от ядра различны. Это обстоятельство дало возможность говорить о различной электронной плотности в электронном облаке, окружающем ядро атома. Форма облака определяется квантовыми числами. Облака s -электронов ($l = 0$) имеют сферическую форму, в то время как облака p -электронов ($l = 1$) имеют вид объемных восьмерок,

как уже отмечалось, четыре электрона двухвалентного атома углерода находятся в s -, а два — в p -состояниях. Однако опыт показывает, что в большинстве химических соединений углерод выступает

тянуты вдоль координатных осей.

Переход атома углерода из нормального состояния в возбужденное $2s^2 2p^2 \rightarrow 2s 2p^3$ требует затраты энергии, равной 80—100 ккал/г-атом. Хо-

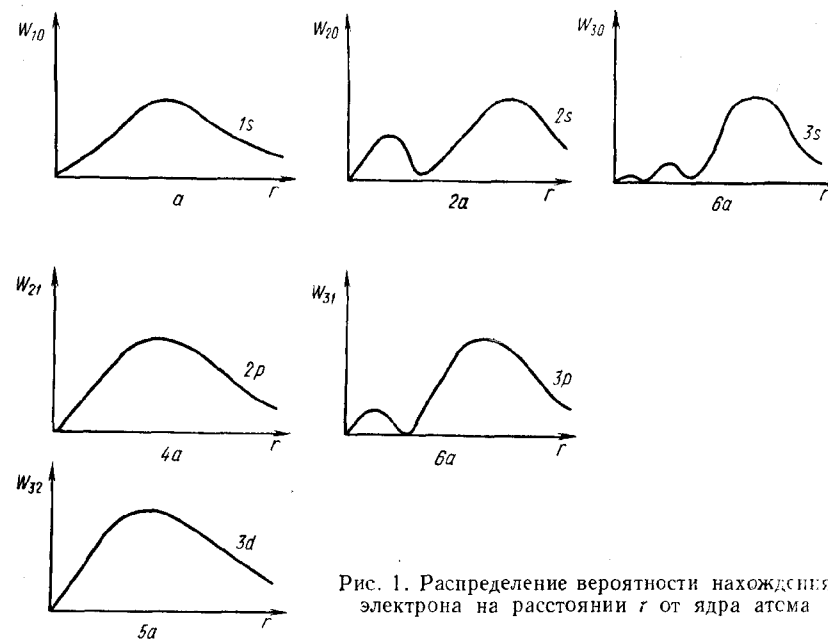


Рис. 1. Распределение вероятности нахождения электрона на расстоянии r от ядра атома

как четырехвалентный элемент. Четырехвалентное состояние атома углерода получается при переходе одного электрона из состояния $2s$ в состояние $2p$. Полученному возбужденному состоянию атома углерода соответствует конфигурация $1s^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z$. Очевидно, что облака p -электронов имеют наибольшую плотность вдоль трех осей координат, если принять за начало прямоугольной системы координат ядро атома. Электронные облака, имеющие вид объемных восьмерок, вы-

тя эта величина энергии и велика, она значительно меньше, чем энергия, выделяемая при образовании химических связей атомов четырехвалентного углерода в различных соединениях. Энергия, затраченная на возбуждение, перекрывается энергией, выделенной при образовании связей [3].

2. ВАЛЕНТНЫЕ СОСТОЯНИЯ АТОМА УГЛЕРОДА

Известно, что существует много различных валентных состояний углеродного атома. Од-

нако полагают, что во всем огромном числе органических соединений четырехвалентный атом углерода находится в состояниях, близких к одному из трех валентных состояний. Для описания последних предложены три модели атома углерода.

От валентных состояний зависит характер химических связей между атомами углерода.

1. *Тетрагональная модель.* В 1874 г. Вант-Гофф и Ле-Бель независимо друг от друга предложили тетраэдрическую модель атома углерода. Они удовлетворительно объяснили равноценность четырех валентностей атома углерода в химических молекулах типа метана CH_4 . В молекуле метана четыре атома водорода находятся

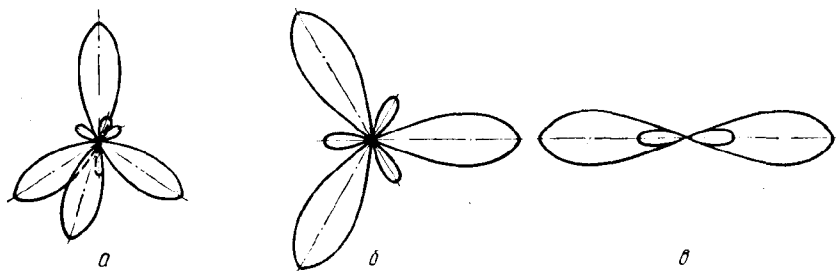


Рис. 2. Различные виды гибридизации s - и p -электронов

При образовании химических связей электронные облака двух связывающих электронов перекрываются. Прочность связей зависит от степени перекрытия. Вытянутые в виде объемных восьмерок облака p -электронов образуют направленные связи.

В углеграфитовых телах, алмазах и молекулах органических соединений нет изолированных атомов углерода. Последние не только связаны между собой, но и оказывают влияние на связи, непосредственно не примыкающие к ним.

Не пользуясь квантовомеханическими расчетами, рассмотрим валентные состояния атома углерода на основе экспериментальных фактов, как это сделал Татевский [4].

на одинаковых расстояниях от атома углерода. Углы между направленными валентностями также одинаковые. Атом углерода в этом случае расположен в центре тетраэдра, в углах которого расположены атомы водорода.

Четыре эквивалентные связи получились при смешении одного s -электрона и трех p -электронов. Это явление получило название sp^3 -гибридизации [3, 5]. В случае гибридной sp^3 -гибридизации отсутствует четкое подразделение на s - и p -электроны. Смещение электронных облаков приводит к новому гибриднему электронному состоянию атома. Четыре одинаковых гибридных электронных облака вытянуты в направлении углов тетраэдра (рис. 2, а).

Тетраэдрическая модель хорошо объясняет связи атомов углерода в кристалле алмаза, а также в предельных углеводородах. Гибридизация электронов происходит, вероятно, под влиянием электронов атомов, вступивших в химическую связь с атомами углерода.

2. *Тригональная модель.* В непредельных органических соединениях с двойной связью, в ароматических соединениях и в графите атомы углерода находятся в другом валентном состоянии. Из опыта известно, что в этих веществах атом углерода имеет только три равноценные валентности, расположенные в одной плоскости xy и направленные под углом 120° друг к другу. Три равноценные валентности образуются от смешения двух p -электронов и одного s -электрона (sp^2 -гибридизация). Четвертый валентный электрон называют π -электроном. Его гантелеобразное симметричное электронное облако вытянуто вдоль направления z , перпендикулярного плоскости xy , в которой расположены электронные облака трех гибридных электронов (рис. 2, б).

Тригональная модель атома углерода дает возможность объяснить строение этилена, графита, бензола и других ароматических соединений. В этих веществах каждый атом углерода связан с другими атомами тремя сигма-связями и одной π -связью.

3. *Дигональная модель.* Наконец, в молекулах некоторых веществ атом углерода находится в третьем валентном со-

стоянии. Подтверждением этого служат молекулы с тройной связью, например, молекулы ацетилена ($\text{HC} \equiv \text{CH}$), синильной кислоты ($\text{HC} \equiv \text{N}$) и т. п. Тройную углеродную связь составляют одна сигма-связь и две π -связи. Теперь уже легко догадаться, что это валентное состояние атома углерода возникает при sp -гибридизации: один s -электрон смешивается с одним p -электроном, после чего они дают два гибридных электронных облака, имеющих вид двух несимметричных гантелей. Последние вытянуты вдоль одной из осей координат (рис. 2, в). Эти-то электроны и участвуют в образовании сигма-связей. Из рис. 2, в видно, что угол между двумя сигма-связями в этом случае будет равен 180° . Примером этого может служить линейная молекула ацетилена. Электронные облака оставшихся двух p -электронов вытянуты вдоль двух других осей координат. Эти электроны участвуют в образовании двух π -связей.

Описанные валентные состояния атома углерода можно рассматривать как приближенную схему, которая более или менее адекватно отражает поведение атомов углерода в разнообразных органических соединениях, а также в кристаллах графита и алмаза. Присутствие в молекулах других атомов (в том числе и атомов углерода) оказывает влияние на электронное состояние атома углерода и усложняет его. Валентное состояние атома определилось в результате сложного взаимодействия всех атомов, входя-

щих в молекулу органического соединения или кристалла.

3. ХАРАКТЕРИСТИКА УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

Многочисленные исследования показали, что в различных органических соединениях углерод-углеродные связи отличаются друг от друга длиной. Различия в длинах связи являются внешними и порождаются более глубокими причинами, в основе которых лежат различия в распределении электронной плотности, в силовых постоянных углерод-углеродных связей и в насыщенности энергией этих связей. Эти утверждения вытекают из исследований инфракрасных спектров, спектров комбинационного рассеяния, а также энергий образования органических соединений.

Изучая химическую молекулу как единое целое, нельзя свести ее особенности к особенностям отдельных связей. Однако, анализируя строение органических соединений и сопоставляя их свойства, можно найти характеристики отдельных связей, провести классификацию связей между атомами в молекулах [4, 6—8]. Наиболее полно такую классификацию провели Татевский [4] и Бернштейн [7]. Они разделили все углерод-углеродные связи на типы и подтипы. Подразделение на типы химических связей основано на представлении о кратности связи и валентном состоянии атома углерода. Учитывая влияние на данную

связь окружающих ее атомов, Татевский вводит представление о подтипах связей и развивает дальше учение А. М. Бутлерова о взаимном влиянии непосредственно не связанных атомов. Представление о кратности углерод-углеродных связей было введено до Татевского [9], но при этом исследователи совершенно не учитывали валентное состояние атома, на что справедливо и указал автор [4].

Кратные связи возникают благодаря участию в их образовании пи-электронов. Образование двойных и тройных углерод-углеродных связей приводит к укорачиванию связей, усилению прочности последних и увеличению энергии взаимодействия между атомами углерода. Рассмотрим более подробно такие характеристики связей СС, как длина их, силовые константы и энергия связей.

1. *Длина связи и ее порядок.* К настоящему времени сделано много попыток найти степень участия пи-электронов в связях, отличных от простой (ординарной) углерод-углеродной связи. Во всех случаях эту меру кратности связи ставили в однозначное соответствие с длиной СС-связи. Такой мерой служили процент «двоесвязности» (Полинг), «порядок связи» (Пенни, Коулсон) и т. п. Все работы в этом направлении основывались на отыскании единственной причины, приводящей к укорачиванию связей. При этом, как правило, не учитывалось валентное состояние атома углерода в молекуле.

Хюккель [9], однако, отмечает, что изменение длины связи может быть обусловлено совместным действием различных факторов. Не подлежащему сомнению, что в каждом частном случае один из ряда факторов может оказывать главное, определяющее влияние на длину связи, а остальные факторы будут играть лишь побочную, косвенную роль в изменении длины связи. При анализе причин изменения длины углерод-углеродной связи в различных органических соединениях естественно провести классификацию всего многообразия связей по каким-либо признакам. При классификации связей Татевский учел, кроме кратности, еще валентное состояние атомов углерода, участвующих в образовании связей.

Длина углерод-углеродных связей изменяется в зависимости от наличия сопряжения в молекуле, а также от гибридного состояния атома углерода. В сопряженных системах двойные связи удлиняются, а простые — укорачиваются, по сравнению с длинами связей в молекулах, в которых эффект сопряжения отсутствует. При сопряжении на длину связи между двумя атомами углерода влияют другие атомы, из которых состоит молекула. Особенно значителен этот эффект у ароматических углеводородов. У бензола, например, исчезает даже различие между двойными и простыми связями и все связи становятся одинаковыми, отличными от первых и вторых (изовалентное сопряжение). Следуя формуле бен-

зола, которую дает классическая стереохимия (формула Кекуле), надо было ожидать, что длины СС-связей в молекуле различны, что молекула бензола будет иметь ось симметрии третьего порядка. В настоящее время с достоверностью доказано, что формула Кекуле не отражает действительных связей в молекуле бензола [3, 4]. Молекула имеет ось симметрии шестого порядка. Шесть пи-электронов в молекуле бензола обобществлены, т. е. принадлежат в равной степени всем шести атомам углерода и поровну распределены по всем шести СС-связям. В других многокольчатых ароматических соединениях длина периферийных связей колеблется от 1,35 Å до 1,39 Å, а внутренних связей — от 1,42 Å до 1,45 Å [10, 11]. Укорачивание простых и удлинение двойных связей обнаружено и в системах с открытым сопряжением — полиенах [10]. Обнаружено, что с увеличением длины полиеновой цепи различия в длинах связей С—С и С=С стираются и длина всех связей приближается к предельной величине — 1,39 Å (особенно это характерно для середины длинной полиеновой цепи).

Причиной изменения длины углерод-углеродных связей может быть не только сопряжение, но и разная степень гибридизации s- и p-электронов. Установлено, что чем больше доля s-электрона в гибридной химической связи, тем она короче. Доля s-электрона определяется статистическим весом его вол-

новой функции в гибридных функциях. Естественно, что этот вес при sp^3 -гибридизации меньше, чем в случае sp -гибридизации.

В табл. 1 приведены длины СС-связей в несопряженных молекулах [10, 12].

Таблица 1
Длина и энергия
углерод-углеродных связей
в несопряженных молекулах

Связь	Длина связи, Å	Энергия свя- зи, ккал/г-атом	Ковалентный радиус ато- ма, Å
С—С		82,9	0,771
Алмаз	1,544	85	
Этан	1,543	82,8	
С=C		146,5	0,667
Этилен	1,337	143,4	
Аллен	1,309	140,6	
С≡С		200	0,603
Ацетилен	1,204	195	
Пропин	1,207	200	

Таким образом, разная длина углерод-углеродной связи обусловлена не только эффектом сопряжения, но и валентным состоянием атома углерода. Следовательно, чтобы оценить степень участия пи-электронов в образовании кратных связей и поставить в однозначное соответствие длину связи и ее порядок, необходимо сравнивать связи, образованные атомами углерода, находящимися в одинаковых валентных состояниях. На это обстоятельство обратил внимание Татевский [4]. Оно было учтено Финкельштейном [13] при определении порядка

химической связи СС по межатомным расстояниям. Однако при качественном рассмотрении зависимости длины связи от ее порядка различиями в типах гибридизации можно пренебречь.

На рис. 3 представлена зависимость длины связи от «порядка связи» [3], причем под порядком связи здесь подразумевается число электронных пар, участвующих в образовании химической связи. Порядок связи тем выше, чем выше концентрация электронной плотности в межатомной части пространства. Он подсчитан по методу молекулярных орбиталей [3].

Установленная зависимость длины связи от ее порядка дает возможность по известной длине связи найти ее порядок, и наоборот. Такие данные для некоторых многокольчатых ароматических углеводородов приведены, например, Реутовым [11].

Более того, если провести экстраполяцию кривой рис. 3 в сторону больших длин углерод-углеродных связей, можно прийти к выводу о существовании порядков связи, меньших единицы [14]. Например, длине связи 3,35 Å (расстояние между слоями в структуре графита) будет соответствовать порядок, равный приблизительно 0,1. Учитывая, что облака пи-электронов распределены в большом пространстве между слоями атомов углерода структуры графита и что величина порядка связи отражает концентрацию электронной плотности, можно заключить, что введение порядков связи, мень-

ших единицы, является полезным приемом. Они позволяют найти другие важные характеристики связей в структуре графита [14]. Такие связи являются, по-видимому, ослабленными химическими связями.

Дигонский и Крылов [15], исследуя характер межплоскостных связей в графите, пришли

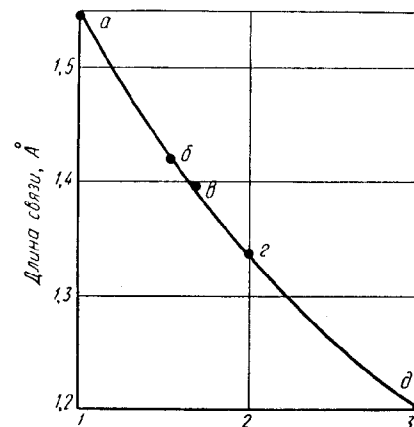


Рис. 3. Зависимость длины углерод-углеродных связей от их порядка:

а — этан; б — графит; в — бензол; г — этилен; д — ацетилен

к выводу, что последние можно отнести к связям ковалентного типа, но чрезвычайно ослабленным.

Пользуясь указанным выше приемом [14], можно оценить порядки связей между атомами углерода в структуре третьей линейной кристаллической модификации углерода — карбина. Например, в структуре линейного полимера карбина наименьшее расстояние между соседними цепочками составляет 2,95 Å [16, 17]. Следовательно, этой длине соответствует порядок связи около 0,2.

Другие характеристики связей (силовую постоянную, энергию) определяют по известному порядку связи [14]. Иногда их находят непосредственно по длинам связей [18, 19].

2. *Силовые постоянные связей.* Сравнивая длины углерод-углеродных связей, можно получить представление об их прочности. Ясно, что одинарная связь менее прочна, чем двойная, которая, в свою очередь, слабее тройной. Количественные данные о прочности связей дают инфракрасные спектры поглощения и спектры комбинационного рассеяния. И те, и другие обязаны своим существованием внутримолекулярным колебаниям. Сопоставление спектров большого количества веществ показало, что определенным связям соответствуют определенные характерные для них частоты в спектре. Присутствие других связей в молекуле мало влияет на эти частоты. По ним определяют силовые константы связей, т. е. силы, удерживающие атомы при их смещении от положения равновесия на единицу длины.

В табл. 2 приведены значения силовых постоянных углерод-углеродных связей, вычисленные по спектрам комбинационного рассеяния [10, 11]

Таблица 2

Силовые постоянные углерод-углеродных связей		
Связь	Частота см ⁻¹	Силовая постоянная, 10 кг/м
С—С	997	3,5
С=C	1620	9,3
С≡С	2100	15,6

Из приведенной таблицы видно, что с увеличением кратности связи частоты возрастают, как этого и следовало ожидать. Силовые постоянные возрастают пропорционально увеличению порядка связи (рис. 4, кривая 1). Татевский [4] указывает, что связи разных типов и даже

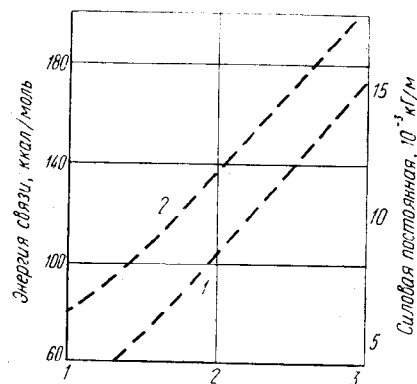


Рис. 4. Зависимость силовой постоянной (1) и энергии связи (2) от порядка связи

подтипов отличаются друг от друга упругими постоянными. Последнее обстоятельство еще раз свидетельствует о качественной специфичности типов и подтипов связей СС.

Пользуясь кривой 1 (рис. 4), можно определять значения силовых постоянных углерод-углеродных связей, если известен порядок последних. Для бензола и слоя графита, например, эти значения будут соответственно равны 74 и 58 кг/м. Они найдены по порядкам связей, рассчитанным Коулсоном [3]. Для бензола взята величина 1,67, а для графита — 1,53. Указанным силовым постоянным соответствуют частоты

1445 и 1880 $см^{-1}$. Силовая постоянная межплоскостных связей в структуре графита равна приблизительно 2 кг/м. Ей соответствует частота 240 $см^{-1}$. Силовая постоянная межцепочечных связей в карбине составляет около 5 кг/м, что соответствует частоте даже 380 $см^{-1}$.

3. Энергия связей. Наиболее полное представление о прочности связей можно получить лишь при знании энергии связей. Под энергией связи понимают ту энергию, которую надо затратить, чтобы разорвать связь. Так как эта энергия обычно рассчитывается на 1 моль вещества, то при этом имеется в виду разрыв связи не в одной молекуле, а в $6,023 \times 10^{23}$ молекулах. При таком определении понятие «энергия связи» совпадает с понятием «энергия диссоциации». Последняя величина специфична для определенной связи в молекуле определенного вещества и является непосредственно мерой прочности связи. Опыт показывает, что для разрыва «динаковых» связей в разных молекулах требуются все-таки несколько различные количества энергии [8]. В этом тоже проявляется влияние соседних связей. Однако это различие не так велико, как в случае разных типов связей. Последнее обстоятельство позволило приписать связям одного типа определенные средние значения энергии. Суммируя энергии всех связей в молекуле, находят теплоту образования молекулы. Она является аддитивным свойством вещества. До-

бавим к этому, что чем детальнее произведена классификация связей, чем точнее определены энергии соответствующих типов и подтипов связей, тем меньше будут и отклонения вычисленных теплот образования от экспериментально определенных [4, 7]. Причем эти отклонения порождает, главным образом, не аддитивная схема подсчета, а неучет некоторых дополнительных факторов, изменяющих энергию связей. Одним из таких факторов в органических соединениях с сопряженными связями является, например, делокализация пи-электронов.

При вычислении энергии связи используют найденные опытным путем теплоты образования, горения, разложения и т. д. [4, 8, 20]. Во всех этих расчетах руководствуются законом Гесса, утверждающим зависимость выделенной (поглощенной) теплоты при химических процессах только от начального и конечного состояний веществ, участвующих в этих процессах.

Рассмотрим более подробно теплоту образования соединений. Она равна той энергии, которая выделяется при образовании молекулы из атомов¹.

¹ Чтобы получить одинаковые значения теплоты образования соединений при разных процессах, необходимо условиться, в каком состоянии брать молекулы и атомы. Известно, что состояние веществ зависит от температуры и давления. От указанных параметров зависит теплоемкость, агрегатные превращения и т. п. Таким стандартным состоянием избирают состояние термодинамически устойчивой модификации вещества при температуре

Под теплотой образования молекулы понимают также ту энергию, которую надо затратить, чтобы разорвать молекулу на составляющие ее атомы. Дальнейшее рассуждение проведем применительно к углероду. Последний устойчив в стандартных условиях в виде графита. При его испарении образуется одноатомный газ. В этом случае теплота образования атомарного углерода равна теплоте сублимации. При 0° К теплота сублимации углерода равна 169,96 ккал/г-атом, а при 298° К — 170,9 ккал/г-атом [8].

Полагая все связи атома углерода с другими атомами углерода равноценными (это утверждение справедливо лишь для кристалла алмаза) и учитывая результаты работ Россини с сотрудниками [20, с. 447; 21] по изучению теплоты перехода графита в алмаз, можно оценить энергию одинарной углерод-углеродной связи по теплоте сублимации. Последняя величина велика по сравнению с теплотой превращения графита в алмаз. Энергия одинарной связи СС будет равна половине величины теплоты сублимации, т. е. 85 ккал/г-атом. Ясно, что энергия кратных связей будет превосходить эту величину. В табл. 1 приведены

298° К и давлении 1 атм. В этом случае теплота образования обозначается ΔH_{f298} и называется теплотой образования из элементов в стандартном состоянии. Позднее стали определять теплоты образования молекул из свободных атомов (ΔH_a), предварительно найдя их теплоты образования из элементов в стандартном состоянии.

значения энергии связей для некоторых несопряженных соединений.

Графически зависимость энергии связи от ее порядка изображена на рис. 4 (кривая 2). Данные для построения кривой взяты без учета валентных состояний атомов углерода, участвующих в образовании связи.

Из приведенной зависимости видно, что энергия возрастает приблизительно прямо пропорционально порядку связи, т. е. так, как изменяется и силовая постоянная. Энергии связей можно ориентировочно определять из полученной зависимости их от порядка связи (см. рис. 4). Порядок же связи определяется по длине связи (см. рис. 3). Воспользовавшись этим приемом, найдем энергию углерод-углеродных связей в слое графита и энергию межслоевых связей. Полученные значения равны соответственно 100—110 и 10 ккал/г-атом. Бернштейн [17], изучая энергию связей углеводородов, вычислил энергию связей между атомами углерода в слое графита. Она равна 113 ккал/г-атом. Энергия межцепочечных связей в структуре карбина, оцененная по порядку связи, составляет около 26 ккал/г-атом.

Очевидно, что полная энергия кратной связи складывается из энергий сигма- и пи-связи. Вклад последней в общую сумму можно также оценить, воспользовавшись кривой 2 рис. 4. Пренебрегая изменением энергии сигма-связей при переходе от несопряженных систем к сопряженным [22], предположим, что сигма-связь остается не-

изменной в связях кратности большей чем 1. Тогда энергия пи-связей в двойных связях будет приблизительно равна 63, в бензоле 38, в слое графита 30 ккал/г-атом.

В двух последних случаях энергия пи-электронов, полностью делокализованных и принадлежащих всей молекуле или слою, делится по связям, в образовании которых участвуют пи-электроны. Обоснованием к таким ориентировочным оценкам энергий, вносимых в связи пи-электронами, может служить работа Степанова и Татевского [23], в которой они математически обосновали и описали возможные способы представления энергии пи-электронов в виде суммы парциальных энергий, приходящихся на отдельные связи молекулы конденсированного ароматического соединения.

Таким образом, рассмотренные характеристики углерод-углеродных связей приводят к выводу, что подразделение связей на одинарные, двойные и тройные является идеализацией действительности. С этой точки зрения введение шкалы порядков можно рассматривать как стремление охватить все многообразие связей атома углерода во всем множестве органических соединений. На этой шкале занимают определенные места и углерод-углеродные связи дробной кратности.

4. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ УГЛЕРОДА

В кристаллах графита и алмаза атомы углерода находятся в разных гибридных со-

стояниях. Стабильность названных кристаллических форм изменяется в зависимости от окружающих условий. Ценную информацию о термодинамических параметрах, при которых устойчивы кристаллические модификации углерода — графит и алмаз — дает диаграмма состояния углерода. Ее разработке способствовали многочисленные экспериментальные и теоретические работы по синтезу искусственных алмазов.

Идея превращения графита в алмаз родилась в 1797 г., когда английский химик Теннант сжег алмаз и показал, что последний состоит из чистого углерода. Первые опыты по «алмазотворению» связаны с именем нашего соотечественника В. Н. Каразина (1823 г.). О синтезе алмазов сообщали Гэнней и Муассан.

Лейпунский [24] в работе «Об искусственных алмазах» критически рассмотрел проводившиеся опыты и их результаты и пришел к важному выводу: во всех экспериментах, проводившихся до сих пор, условия синтеза были таковы, что при них устойчивой кристаллической формой углерода является не алмаз, а графит (см. гл. VI). Отсюда следовало, что все попытки синтеза заранее были обречены на неудачу. Как впоследствии оказалось, «алмазная область» на диаграмме состояния углерода находилась при других температурах и давлениях. Изучению этой области посвящены многие работы Бриджмена [25], Верещагина с сотрудниками

[26, 27] и других авторов [21, 28, 30].

Для составления диаграммы состояния углерода необходимо исследовать условия равновесия между различными фазами. Результаты некоторых работ в этом направлении приведены ниже.

Берман и Саймон [31] вычислили равновесные значения давления и температуры для системы графит — алмаз до 1200° К. Эти значения приведены ниже:

$T, ^\circ\text{K}$	0	298,16	400	500
$p, 10^3 \text{ бар}$	13,5	16,15	18,25	20,5
$T, ^\circ\text{K}$	600	700	800	900
$p, 10^3 \text{ бар}$	23	26	28,5	31,5
$T, ^\circ\text{K}$	1000	1100	1200	
$p, 10^3 \text{ бар}$	34	37	39,5	

При температурах выше 1200° К кривая равновесия может быть с точностью $\pm 5\%$ представлена выражением [30, 31]

$$p, \text{ бар} = 7 \cdot 10^3 + 27T.$$

Кривая равновесия системы графит—алмаз определялась также по росту и графитизации алмаза [32].

При атмосферном давлении и высоких температурах графит сублимирует, не переходя в жидкое состояние. Блэкман [33] приводит следующую зависимость давления пара углерода от температуры, полученную Кэлли:

$T, ^\circ\text{K}$	2402	2561	2744
$p, 133 \cdot 10^{-5} \text{ бар}$	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}
$T, ^\circ\text{K}$	2954	3199	
$p, 133 \cdot 10^{-5} \text{ бар}$	10^{-2}	10^{-1}	

Давление пара растет с повышением температуры сублимации.

Температура плавления графита, по данным Бассе [34], равна приблизительно 4000° К при давлении 105 бар. Она повышается с увеличением давления. Банди [35] измерил по скачку электросопротивления графита его температуру плавления при высоких давлениях. Он получил следующие результаты:

$p, 10^3 \text{ бар}$	9	70	125
$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{К}$	4100	4600	4100

По данным Банди, точка равновесия системы графит—алмаз—расплав имеет такие параметры: 4000—4200° К и $(125—130) \cdot 10^3 \text{ бар}$. Верещагин с сотрудниками [26] для температуры плавления графита получили более высокие значения, чем в работе [35].

Они установили, что температура плавления графита растет при повышении давления от 4040° К при 100 бар до 4090° К при 3000 бар [26]. Зависимость температуры плавления графита от давления, начиная с 2000 бар, может быть аналитически представлена квадратичным уравнением [26]:

$$T_{\text{пл}} = 4006 + 25,78 \cdot 10^{-3} p - 0,12 \cdot 10^{-6} p^2.$$

Таким образом, температура плавления графита при давлении 2000 бар равна 4070° К, а при давлении 60000 бар она уже составляет 5100° К [26].

Более высокие значения для температуры плавления графита получены в работе [36]. Исследованию подвергались 4 сорта искусственного графита. Оказалось, что тройной точке соответствуют параметры

103 бар и 4247° К. В зависимости от марки графита температура, соответствующая тройной точке, колеблется от 4183 ± 10 до 4299 ± 25 ° К. При увеличении давления от 103 до 1000 бар температура плавления графита линейно растет от 4247 до 4306° К [36]. Теплота плавления графита при давлении 48 000 бар составляет 25 ккал/г-атом [35].

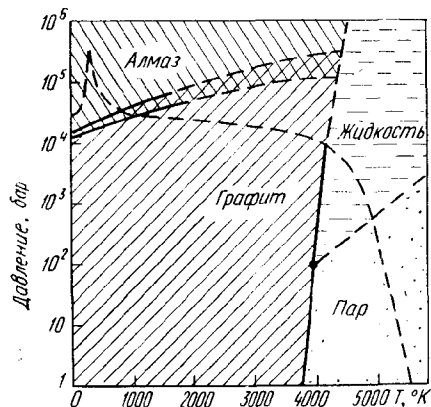


Рис. 5. Схематическое изображение диаграммы состояния углерода

Изложенные выше экспериментальные результаты описывают условия равновесия между различными фазами углерода. Объединяя их, получим диаграмму состояния углерода. Такая фазовая диаграмма схематически изображена на рис. 5 [28]. На ней указаны области температуры и давления, где стабильна та или иная фаза углерода.

Изучая поведение графита при динамическом сжатии до давлений $9 \cdot 10^6 \text{ бар}$, Алдер и Кристиан пришли к выводу, что графит в области высоких

давлений переходит в металлическое состояние [37]. Однако дальнейшие экспериментальные исследования не подтвердили этого вывода [38, 39]. Авторы последних работ не обнаружили, кроме алмазной, более плотной металлической фазы углерода. Последняя экспериментально не зафиксирована вплоть до обследованных давлений в $3 \cdot 10^6 \text{ бар}$ [39]. Металлическая фаза углерода не обнаружена и при ударном сжатии природного алмаза [38].

Из приведенной диаграммы состояния следует, что при обычных температурах и давлениях графит устойчив в термодинамическом отношении, а алмаз

нет. Однако скорость превращения алмаза в графит при температурах до 1300° К и атмосферном давлении практически равна нулю. При этих условиях, как показывают наблюдения над природными алмазами, последние могут сохраняться бесконечно долго.

В заключение следует отметить, что в настоящее время получены нитевидные кристаллы алмаза («усы») в среде углеродсодержащего газа при давлениях ниже атмосферного [40]. Нитевидные кристаллы образовывались в результате эпитаксиального наращивания на алмазных затравках со значительными скоростями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кондратьев В. Н. Структура атомов и молекул. М.—Л., Физматгиз, 1959.
2. Жданов Г. С. Физика твердого тела. Изд-во МГУ, 1961.
3. Коулсон Ч. Валентность. Изд-во «Мир», 1965.
4. Гатевский В. М. Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах. Изд-во МГУ, 1953.
5. Шусторович Е. М. Природа химической связи. Изд-во АН СССР, 1963.
6. Рюденберг К. Физическая природа химической связи. Изд-во «Мир», 1964.
7. Bernstein H. J. Trans. Farad. Soc., 1962, v. 58, № 12, p. 2285.
8. Веденеев В. И. и др. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. Справочник. Изд-во АН СССР, 1962.
9. Хюккель В. Химическая связь. ИЛ, 1960.
10. Нейцеску К. Д. Органическая химия, т. I. ИЛ, 1962.
11. Реутов О. А. Теоретические основы органической химии. Изд-во МГУ, 1964.
12. Кондратьев В. Н. УХ, 1967, т. 26, № 8, с. 861.
13. Финкельштейн А. И. ЖФХ, 1958, т. 32, № 8, с. 1817.
14. Шулёпов С. В. Атом углерода и искусственный графит. Челябинск. Южно-Уральское книжное изд-во, 1965.
15. Дигонский В. В., Крылов В. Н. ЖПХ, 1960, т. 33, № 12, с. 2638.
16. Касаточкин В. И. и др. ДАН СССР, 1967, т. 177, № 2, с. 358.
17. Касаточкин В. И. и др. ДАН СССР, 1969, т. 184, № 2, с. 353.
18. Earl J. C. Tetrahedron, 1960, v. 9, № 1—2, p. 65.
19. Smith R. P. J. Phys. Chem., 1956, v. 60, № 8—9, p. 1293.
20. Prosen E. J., Rossini F. D. J. of Res. of the Nat. Bur. of Stand., 1944, v. 33, № 6, p. 439, 447.
21. Rossini F. D., Jessup R. S. J. of Res. of the Nat. Bur. of Stand., 1938, v. 21, № 4, p. 491, 477.

22. Соколов Н. Д. ЖФХ, 1959, т. 33, № 3, с. 534.
23. Степанов Н. Ф., Татевский В. М. Ж. структурной химии, 1961, т. 2, № 2, с. 204.
24. Лейпунский О. И. УХ, 1939, т. 8, № 10, с. 1519.
25. Бриджмен П. В. Новейшие работы в области высоких давлений. ИЛ, 1948.
26. Верещагин Л. Ф., Фатеева Н. С. ЖЭТФ, 1968, т. 55, № 4, с. 1145.
27. Верещагин Л. Ф. и др. ДАН СССР, 1965, т. 162, № 5, с. 1027.
28. Бэнди Ф. П. и др. УФН, 1955, т. 57, № 4, с. 691.
29. Уббелоде А. Р., Льюис Ф. А. Графит и его кристаллические соединения. Изд-во «Мир», 1965.
30. Bergman R., Thewlis J. Nature, 1955, v. 176, № 4487, p. 834.
31. Bergman R., Simon F. Z. Elektrochem., 1955, Bd 59, № 5, S. 333.
32. Bundy F. P. a. o. J. Chem. Phys., 1961, v. 35, № 2, p. 383.
33. Blackman L. C. F. Research, 1960, v. 13, № 11, p. 441.
34. Basset J. J. Phys. Rad., 1939, v. 10, p. 217.
35. Bundy F. P. J. Chem. Phys., 1963, v. 38, № 3, p. 618.
36. Schoessow G. J. Phys. Rev. Letters, 1968, v. 21, № 11, p. 738.
37. Alder B. J., Christian R. H. Phys. Rev. Letters, 1961, v. 7, p. 367.
38. Павловский М. Н., Дракин В. П. Письма в редакцию. ЖЭТФ, 1966, т. 4, № 5, с. 169.
39. Трунин Р. Ф. и др. ЖЭТФ, 1969, т. 56, № 4, с. 1169.
40. Дерягин Б. В. и др. ДАН СССР, 1968, т. 181, № 5, с. 1094.

Глава II

Структуры углеграфитовых материалов

1. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Большое многообразие в структурах твердых конденсированных систем углерода (алмазов, графитов, углей, коксов, саж и т. п.), обнаруженное благодаря рентгенографическим и электронографическим исследованиям, обусловлено возможностями атома углерода находиться в различных валентных состояниях и образовывать связи разных типов. Среди этих структур наиболее изученными являются две кристаллические модификации угле-

рода¹ — алмаз и графит. Однако в зависимости от условий формирования реальные структуры могут в значительной степени отличаться от идеальных структур алмаза и графита и образовывать целый ряд промежуточных структур, обладающих специфическими особенностями.

Дебай и Шеррер [1], наблюдая интерференцию рентгенов-

¹ В настоящее время получена еще одна модификация конденсированного углерода — линейная, обладающая рядом полупроводниковых свойств. Она названа карбином.

ских лучей от беспорядочно ориентированных частичек, впервые показали, что сажи и угли дают на рентгенограммах интерференционные линии, сходные с некоторыми линиями рентгенограмм графита. Эти факты свидетельствовали об определенном сходстве сравниваемых структур. Многочисленные позднейшие исследования [2—17] в общих чертах подтвердили высказывания Дебая и Шеррера и дали большое количество экспериментальных данных, отражающих богатство структур так называемого «аморфного» углерода. Дальнейшие исследования одновременно выявили и глубокие различия между сравниваемыми структурами [9—12, 18—21].

Касаточкин с сотрудниками [9, 17, 19—21], исследуя различные угли, показали, что интерференционные полосы, совпадающие с линиями графита ($hk0$), представляют результат интерференции рентгеновских лучей на плоской гексагональной сетке атомов углерода, сходной с монослоем графита. А полосы, совпадающие с линиями графита ($00l$), есть результат межсеточной интерференции.

Атомы углерода, находясь в sp^3 -гибридном состоянии, могут образовывать друг с другом тетраэдрические сигма-связи, и в этом случае возникает структура алмазного типа. Она обнаружена, например, Шмелленмейером [22] в осажденном на катоде плотном слое углерода, полученном при разложении в тлеющем разряде газообразных углеводородов. Эта структура

имела высокую твердость на царапание, на ее рентгенограммах ясно видны две наиболее сильные алмазные линии. Можно предполагать, что такие структуры были обнаружены Липсоном и Стоксом [23] в образцах цейлонского и баварского графитов.

Атомы углерода, участвуя в образовании тетраэдрических ковалентных связей, могут образовывать не только кубическую гранецентрированную решетку алмазного типа, но и гексагональную решетку типа вюрцита. В последнем случае названная структура выступает как гексагональный полиморф алмаза [23]. При определенных условиях может происходить образование смешанных структур. Гексагональная форма, существуя в алмазах, будет вызывать в них дефекты.

Атомы углерода, находящиеся в sp^2 -гибридном состоянии, образуют слоистые структуры. Основной структурной единицей последних является слой атомов углерода, состоящий из шестиугольных колец. Если слои правильно ориентированы друг относительно друга, то в этом случае образуется структура графита, тип которой зависит от закона чередования слоев [24—26]. При отсутствии закономерностей ориентации слоев относительно гексагональной оси (ось симметрии шестого порядка, перпендикулярная слою) слоистая структура носит название «турбостратной» [24—27]. Периферийные атомы углерода могут находиться в sp -гибридном состоянии.

В общем случае в конденсированной углеродистой системе могут сосуществовать (в зависимости от условий получения) одновременно несколько структур. Тип гибридизации атомов углерода в этих структурах может быть различен.

Одиночный слой графита. Рассмотрим монослой графита как двумерную периодическую структуру. Две системы параллельных линий разобьют весь слой на правильные ромбы. Воспользуемся одним из способов такого разбития и выде-

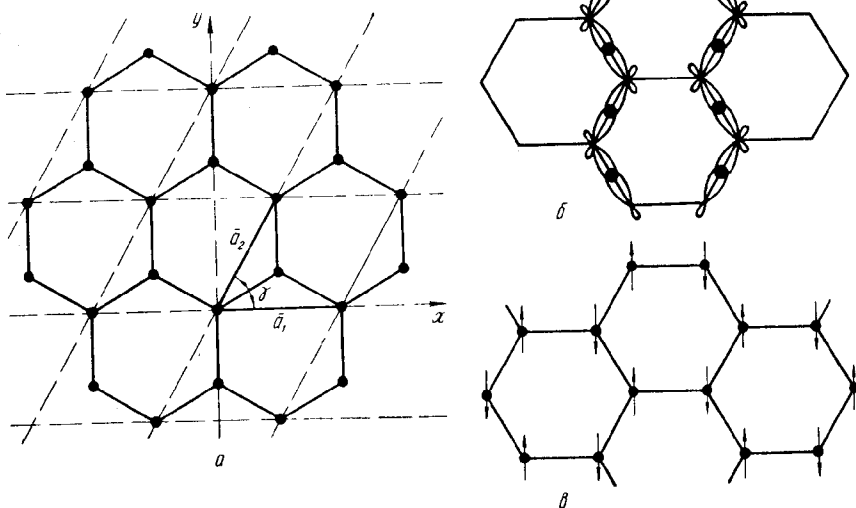


Рис. 6. Схема расположения атомов углерода в одиночном слое графита

2. ОПИСАНИЕ ИДЕАЛЬНЫХ СТРУКТУР ГРАФИТА

Атомы углерода в структурах графита расположены слоями. В слоях они находятся в вершинах правильных шестиугольников (рис. 6). Ближайшее расстояние между атомами углерода, равное стороне шестиугольника, составляет 1,417 Å. Располагая слои по определенному закону, можно получить ту или иную структуру графита.

лим элементарную двумерную ячейку. Основные трансляции ее будут равны $a_1 = a_2 = a = 2,46 \text{ \AA}$ (рис. 6, а). Угол между ними равен 60° .

Легко видеть, что площадь ромба равна площади шестиугольника. Она вычисляется как векторное произведение двух векторов

$$\vec{a}_1, \vec{a}_2 = (a^2 \sqrt{3})/2. \quad (11-1)$$

На каждую элементарную ячейку приходится по два атома углерода. Следовательно,

на каждый атом приходится половина площади элементарной ячейки. Если обозначить площадь всего слоя через S , то число атомов в слое будет равно $4S/(a^2 \sqrt{3})$.

Расположение атомов углерода в углах правильных шестиугольников вызывает естественное предположение о равноценности трех связей атома с тремя ближайшими соседями. В этом случае атомы углерода находятся в тригональном валентном состоянии, которому соответствует sp^2 -гибридизация. Один s -электрон и два p -электрона, «смешиваясь», участвуют в образовании трех равноценных сигма-связей между атомами углерода в слое. Состояния смешанных трех электронов описываются гибридными волновыми функциями. Облака вероятности указанных электронов, имеющие вид несимметричных гантелей, расположены в одной плоскости и направлены под углом в 120° друг к другу. Перекрываясь, они образуют прочные сигма-связи (рис. 6, б).

Однако атомы углерода в слое связаны между собой не только сигма-связями. Дополнительные связи образуются четвертыми валентными электронами атомов углерода. Эти электроны находятся в p -состоянии. Облака вероятности их имеют вид симметричных гантелей, вытянутых в направлении, перпендикулярном плоскости слоя. Они осуществляют пи-связи и называются пи-электронами.

Можно предполагать, что спины пи-электронов соседних атомов в слое антипарал-

лельны и облака вероятности этих электронов несколько перекрываются (рис. 6, в).

Коллективизация пи-электронов в графитовом слое придает его электрическим и оптическим свойствам металлический характер. Большая подвижность пи-электронов обуславливает большую электропроводность графита в направлении слоев. Этим объясняют характерный металлический блеск графита. По свойствам слой графита можно назвать двумерным металлом.

Коллективизация пи-электронов ослабляет углерод-углеродные связи в слое и они несколько удлиняются. Отдельный слой графита, как и молекула бензола, представляет собой изовалентную сопряженную систему, в которой все связи (исключая периферийные) выравнены благодаря эффекту сопряжения. С увеличением числа коллективизированных электронов, т. е. с увеличением размера слоя, углерод-углеродная связь внутри слоя удлиняется до 1,417 Å. Длины периферийных связей, по-видимому, остаются несколько укороченными по сравнению с указанным значением. Такой эффект наблюдается, например, у пирена, коронена, овалена и других ароматических углеводородов [28].

Понимая под порядком связи число электронных пар, участвующих в образовании связи, Коулсон [29] вычислил порядок углерод-углеродной связи в слое графита. Он равен 1,53. Учитывая порядок связи, автор [30] определил силовую

постоянную и энергию связей атомов углерода в графитовом слое. Полученные значения равны соответственно 58 кГ/м и 100—110 ккал/г-атом.

Перейдем к рассмотрению трехмерных структур графита. Гексагональная структура. Для нее характерным является

чтобы сдвиг между ними оказался равным 1,417 Å, а атомы одной структуры находились над и под центрами правильных шестиугольников другой структуры (рис. 7).

Расстояние между слоями структуры графита, измеренное при комнатных температурах,

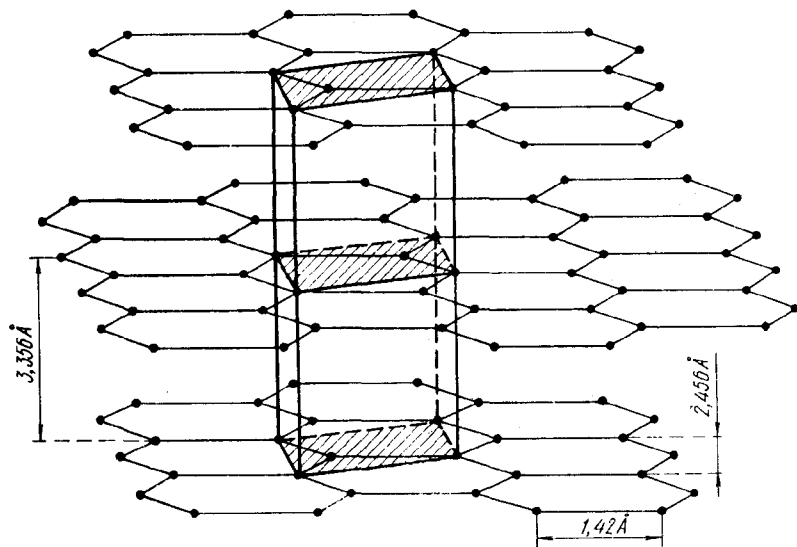


Рис. 7. Гексагональная структура графита

то, что период повторяемости слоев равен удвоенному расстоянию между слоями. Эта трехмерная структура может быть представлена простой последовательностью АВВАВ... Каждый последующий слой сдвинут относительно предыдущего в горизонтальном направлении на расстояние, равное длине связи между атомами углерода в слое. Гексагональную структуру можно представить в виде двух слоистых структур А и В, вдвинутых одна в другую таким образом,

равно 3,35 Å. Наблюдаются небольшие отклонения от указанного значения в случае графитов разного происхождения [31, 32].

Элементарной ячейкой гексагональной структуры графита является прямая призма, в основании которой лежит правильный ромб (см. рис. 6, а). Основные трансляции элементарной ячейки имеют следующие координаты в прямоугольной декартовой системе: $\bar{a}_1 (a, 0, 0)$; $\bar{a}_2 (a/2, a\sqrt{3}/2, 0)$;

$\bar{a}_3 (0, 0, c)$. Очевидно, что $a_1 = a_2 = a$ и $a_3 = c = 6,70$ Å.

Объем элементарной ячейки равен:

$$[\bar{a}_1 \bar{a}_2 \bar{a}_3] = \begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ a/2 & (a\sqrt{3})/2 & 0 \\ 0 & 0 & c \end{vmatrix} = (a^2c\sqrt{3})/2. \quad (11-2)$$

Легко подсчитать, что число атомов, приходящихся на одну элементарную ячейку, равно четырем. Следовательно, атомный объем будет равен $(a^2c\sqrt{3})/8$. Зная объем кристалла графита (V) и атомный объем, можно подсчитать число атомов углерода в кристалле. Оно равно $8V/(a^2c\sqrt{3})$. Теоретическая плотность графита составляет 2265 кг/м³.

Описанная гексагональная структура относится к пространственной группе $c_6/mmc (D_{6h}^4)$.

Ромбоэдрическая структура. Гексагональная структура не

ни диффузным рассеянием рентгеновских лучей [35]. Тщательные исследования показали, что дополнительные дифракционные линии дает ромбо-

эдрическая структура графита, которая отличается от гексагональной повторяемостью слоев [36, 37]. В отличие от первой двухслойной структуры, новая структура является трехслойной. Чередуется слоев в ней можно представить последовательностью АВСАВСАВС...

Основные трансляции элементарной ячейки ромбоэдрической структуры в прямоугольной декартовой системе имеют координаты: $\bar{a}_1 (a, 0, 0)$; $\bar{a}_2 (a/2, a\sqrt{3}/2, 0)$; $\bar{a}_3 (a, a/\sqrt{3}, c/2)$.

Объем элементарной ячейки равен:

$$[\bar{a}_1 \bar{a}_2 \bar{a}_3] = \begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ a/2 & (a\sqrt{3})/2 & 0 \\ a & a/\sqrt{3} & c/2 \end{vmatrix} = (a^2c\sqrt{3})/4, \quad (11-3)$$

является единственной структурой графита. Рентгенографические исследования ряда образцов естественного и искусственного графита привели к обнаружению дополнительных дифракционных линий, возникновение которых нельзя было объяснить на основании гексагональной структуры [33, 34]. Эти линии не были обусловлены также ни примесями,

где c — удвоенное межслоевое расстояние.

На ячейку приходится два атома углерода. Следовательно, атомный объем, как и в гексагональной структуре, равен $1/8a^2c\sqrt{3}$.

Ромбоэдрическая структура графита принадлежит к пространственной группе $R\bar{3}m (D_{3d}^5)$. Указанная структура об-

наруживается в образцах как естественного графита, так и искусственного. Липсон и Стокс [36] нашли в образцах графита до 14% ромбоэдрической структуры и около 80% обычной гексагональной структуры. Около 6% составляла разупорядоченная часть образца.

Однако более поздние исследования показали, что процентное содержание ромбоэдрической структуры в образцах графита не является постоянным [38—40]. Хорошо закристаллизованный графит содержит меньше ромбоэдрической структуры, чем менее совершенный графит [38]. Высокотемпературная обработка графита приводит к превращению ромбоэдрической модификации в гексагональную модификацию графита [40—43]. Заметим, что образованию гексагональной структуры предшествует возникновение ряда промежуточных форм, в чередовании слоев которых нет или почти нет закономерности. Период повторяемости слоев у промежуточных структур уменьшается по мере увеличения совершенства форм от бесконечности (турбоэдрическая структура) до трех межслоевых расстояний (ромбоэдрическая структура) и, наконец, до двух межслоевых расстояний у гексагональной структуры графита. Заметим также, что возможен и обратный переход.

Механический размол образцов графита приводит к повышению процентного содержания ромбоэдрической структуры в образцах [44]. Особенно эффективны в этом отношении

образцы естественного графита, а размол — растирающий.

Заклчение. Большое разнообразие в рассматриваемых структурах углерода порождается значительной подвижностью слоев атомов углерода, что, в свою очередь, обусловлено малыми силами взаимодействия между слоями. Пинскер [45, 46], исследуя слоистые кристаллы, отметил, что подобный тип полиморфизма присущ не только графиту, но и вообще характерен для слоистых структур.

Ромбоэдрическая модификация, вероятно, более энергоемка по сравнению с гексагональной модификацией графита. Боем и Кофлин [47] определили разницу энтальпий гексагональной и ромбоэдрической форм графита. Она получилась, действительно, отрицательной.

Расстояние между слоями значительно больше, чем длина связей между атомами в слое. Естественно, что связи между слоями слабее. Однако относительно природы межслоевых связей среди исследователей нет единого мнения. Одни считают, что это связи ван-дерваальсового типа [29, 37, 48], другие относят их к металлическим связям [30, 49], третьи рассматривают их как ослабленные химические связи ковалентного типа [50]. С одной стороны, действительно, межслоевые связи имеют часть признаков, характерных для перечисленных выше типов связей. С другой, своеобразие этих связей не позволяет отнести их ни к одному из трех указанных типов. В этом случае прояв-

ляется ограниченность деления всего многообразия существующих связей на несколько типов.

В работе [30] автор ввел порядки связей меньше единицы. Оказалось, что порядок межслоевых связей составляет приблизительно 0,1. Этому значению соответствуют силовая постоянная, равная 2 кГ/м, и энергия связи 10 ккал/г-атом. Последнее число в два раза меньше значения, полученного Руффом [51].

Уокер, Мак-Кинстри и Райт [52], исследуя изменение межплоскостного расстояния и энергии связи с температурой в графитированном углеродистом материале, нашли, что энергия связи атомных слоев равна 4 ккал/г-атом при 288° К и 3,6 ккал/г-атом при 1391° К. Указанные авторы оценивают также энергию связей между атомами углерода в слое при 1391° К. По их данным она равна 40 ккал/г-атом.

3. ДЕФЕКТЫ В РЕАЛЬНЫХ СТРУКТУРАХ ГРАФИТА

Введение. Реальные структуры графитов отличаются от описанных идеальных структур наличием в них дефектов разных типов. Под дефектами подразумевают всякого рода нарушения периодичности структуры кристалла.

Многочисленные рентгеновские и электронографические исследования показали, что даже монокристаллический графит не обладает совершенной структурой [31]. Для него ха-

рактерна мозаичная структура, обнаруживаемая по раздробленности пятен на лауэграммах. Величина блоков мозаики обуславливает уширение индивидуальных рефлексов на рентгенограмме [53].

Нарушения периодичности структуры обнаруживаются при непосредственном наблюдении поверхности кристалла с помощью ионного микропроектора. Для этих целей широко используются методы избирательного травления и декорирования. Хеннинг [54], например, наблюдал нерегулярности кристаллической поверхности графита по распределению на ней частичек золота. Последние наносятся на поверхность графита термораспылением и формируются в виде агрегатов, центрами которых являются нарушения структуры.

Хенниг [54—56] показал, что газовое травление поверхности раскола кристалла графита, например, в смеси кислорода и хлора, приводит к удалению атомов, окружающих дислокации и вакансии. Последующее декорирование повышает контраст поверхности и позволяет исследовать в электронном микроскопе структуру поверхности, дислокации, точечные дефекты и другие нерегулярности графитового тела.

Метод газового травления поверхности графита в кислороде с целью выявления небазисных дислокаций и ориентации ямок травления по отношению к определенным кристаллографическим направлениям используется и в других работах [57—59].

Бэйкон [60] исследовал параметры элементарной ячейки в зависимости от размера кристаллов графита. Результаты графически представлены на рис. 8.

Из приведенных кривых следует, что параметр c уменьшается с увеличением размера слоев и высоты кристалла, стремясь к предельному значению

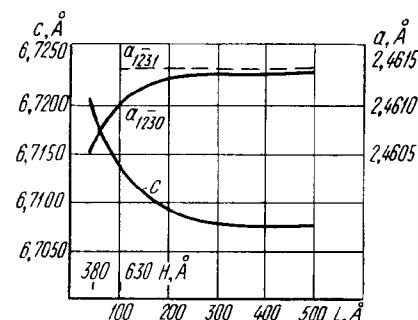


Рис. 8. Изменение параметров c и a в зависимости от величины кристаллов (L — размер слоя, H — высота)

при больших размерах слоев. Бэйкон установил, что у мелкокристаллических образцов параметр c есть линейная функция от обратной величины слоев кристаллитов. Кроме того, параметр a , определенный из двух отражений ($12\bar{3}0$) и ($12\bar{3}1$), увеличивается до предельного значения с ростом слоев кристалла.

Учитывая вышеизложенное, можно утверждать, что дефекты в реальной структуре графита взаимосвязаны. Тем не менее в дальнейшем отдельно рассмотрим различные типы дефектов, обнаруженные в графитах [31, 48].

Дефекты упаковки слоев. Из предыдущего раздела сле-

дует, что гексагональная и ромбоэдрическая структуры графита определяются соответствующими законами чередования слоев. Однако в реальных структурах эти законы могут нарушаться. Эти нарушения в чередовании слоев носят название дефектов упаковки.

Различное чередование слоев в монокристаллическом графите было обнаружено при наблюдении явления дифракции электронов. Этот факт использовался в качестве доказательства присутствия ромбоэдрической структуры в графите [61].

Особенно много дефектов упаковки возникает при деформации кристаллов графита. Известно [39, 40, 47, 62—64], что при этом содержание ромбоэдрической структуры в графитовом образце возрастает. Ее возникновение, по-видимому, связано с появлением дефектов упаковки. Исчезновение последних при отжиге приводит к превращению ромбоэдрической модификации графита в гексагональную [39, 62].

Лавес и Баскин [62] отмечают, что ромбоэдрическая форма, полученная при механическом размоле графита, превращается в гексагональную уже при температурах 1600—1800° К, в то время как для превращения природной формы требуется температура около 3300° К.

Ромбоэдрическая структура возникает подобно двойникам при механическом сдвиге слоев в кристаллах графита [62, 63, 65].

Монокристаллический графит с дефектами упаковки слоев,

естественно, обладает повышенной внутренней энергией по сравнению с бездефектными образцами. Различные исследователи [66—68] рассчитывали энергию дефектов упаковки.

Бейке, Шоу и Кэлли [67], учитывая анизотропию упругих свойств графита, нашли, что энергия дефектов упаковки составляет 0,51 эрг/см². Авторы, однако, указывают, что эта величина будет на порядок меньше, если при расчетах допустить изотропность упругих свойств. Искейг и др. [68] утверждают, что энергия дефектов упаковки слоев графита находится в пределах 0,5—1,0 эрг/см².

Эмелинкс и Дилавигнетт [66] провели электроннооптическое изучение базисных дислокаций в графите и показали, что при пересечении дислокаций возникают гексагональные сетки с сильно растянутыми и сжатыми узлами. Это свидетельствует об очень низкой энергии дефектов упаковки. По их мнению, она составляет 0,03—0,05 эрг/см².

Решение проблемы реального кристалла связано с выявлением и изучением дислокаций [69—71]. В графите обнаруживаются как краевые, так и винтовые дислокации [57, 63, 72—76].

В большинстве случаев дислокации обнаруживаются в плоскости скольжения или на границе зерен, расположенных под малыми углами друг к другу. Однако в графите есть и небазисные дислокации [57]. Установлено, что дислокации перемещаются в базисных плоскостях структуры графита. В от-

дельных случаях они могут пройти через кристаллы и исчезнуть. Дислокации чаще всего накапливаются на других нерегулярностях структуры и на границах зерен и создают значительные внутренние напряжения. Возможен и обратный эффект: возникновение внутренних напряжений при нагреве графита приводит к возникновению и размножению дислокаций. Рассмотренные выше дефекты упаковки слоев образуются также при разветвлении дислокаций [66].

В естественных и искусственных графитах легко обнаруживаются и винтовые дислокации [74—76].

Цудзуку и Комода [74], Сидоренко [75], Пател и Бал [76] убедительно доказали, что винтовые дислокации играют главную роль в спиральном росте кристаллов графита.

Большое количество дефектов упаковки приводит к полному разупорядочиванию слоев относительно гексагональной оси, хотя параллельность слоев сохраняется («турбостратная» структура). Такие структуры встречаются довольно часто [27, 32, 39, 41, 77, 78].

При нагревании углеродистых материалов, имеющих турбостратную структуру, в местах контактов пакетов слоев возникают дислокации, которые, передвигаясь через пакет вдоль базисных плоскостей, приводят к возникновению связей между отдельными слоями, характерных для структуры графита. Места контактов, где происходит концентрация напряжений, служат источником

дислокаций типа Франка—Рида.

Резкого перехода турбостратной структуры в трехмерную структуру графита, по-видимому, нет. Эти структуры сосуществуют. В графитирующихся углеродистых материалах, обработанных при температурах до 2000—2300° К, процентное содержание слоев с правильной упаковкой невелико. В связи с этим среднее межслоевое расстояние в такой смешанной структуре значительно выше, чем межслоевое расстояние в графите. Только при температурах выше 2300—2400° К указанный переход выражен уже явно.

Бэйкон [79] предложил эмпирическую формулу для определения доли (p) плоскостей, находящихся в турбостратном состоянии, по среднему межплоскостному расстоянию (d), устанавливаемому по рентгеновским отражениям ($00l$) исследуемого материала. Она имеет следующий вид:

$$d = 3,440 - 0,086(1 - p) - 0,064p(p - 1). \quad (11-4)$$

С возрастанием упорядочения в смешанной структуре p уменьшается от 1 до 0.

Легко видеть, что при полном отсутствии упорядоченности слоев вокруг гексагональной оси ($p = 1$) $d = 3,440$ Å (турбостратная структура). Для структуры с идеальной упаковкой слоев ($p = 0$) получим $d = 3,354$ Å (структура графита).

Искусственные графиты представляют собой промежуточные случаи. В их структурах всегда

наблюдаются дефекты упаковки слоев. Например, согласно Блэкману [48], среднее межплоскостное расстояние в структуре типичного реакторного графита составляет 3,36 Å. Подставляя это значение в формулу (11-4), находим p . Оно равно 0,17. Это означает, что в среднем один слой из каждых шести в кристаллите не ориентирован по отношению к другим, т. е. налицо дефект упаковки.

При обсуждении вопросов, связанных с дефектами упаковки слоев, автор не ставил задачей рассмотрение так называемых «неграфитирующихся» углеродистых материалов [80—82].

Дефекты в связях решетки графита. При описании дефектов упаковки, характерных для слоистых кристаллических решеток, подразумевалось, что все атомы в углеродной сетке находятся в углах правильных шестиугольников. В реальных кристаллах это условие, как правило, не выполняется. В них часть атомов могут занимать положения, не соответствующие минимуму потенциальной энергии. Можно допустить априори, что в графитовых телах имеются дефекты многих видов. Это обусловлено не только тем, что в таких телах всегда присутствуют атомы примесей (водорода, кислорода, серы и т. д.), но и возможностями атома углерода находиться в различных валентных состояниях. Подробный обзор большого числа видов дефектов в графитовых телах написали Уббелоде и Льюис [31].

В реальных твердых телах наиболее распространенными являются два типа дефектов, существование которых постулировали Шоттки и Френкель [83, 84]. Вакантные узлы кристаллической решетки представляют собой дефекты по Шоттки. Смещенные атомы из

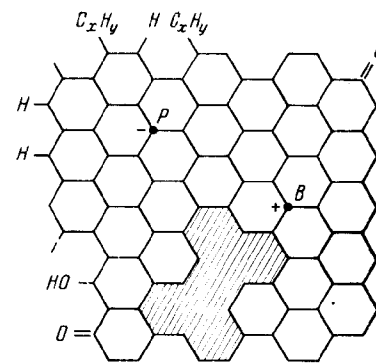


Рис. 9. Схематическое изображение некоторых химических и структурных дефектов в графите

узла решетки в междоузлии образуют второй тип дефектов (дефекты по Френкелю). Оба типа дефектов встречаются в графитовых телах.

Дефекты по Шоттки образуются в случае возникновения в углеродистой сетке вакантных узлов (рис. 9). Скопление таких дефектов может привести к разрыву углеродной сетки и образованию так называемых «клещевидных» дефектов [31]. Кристаллическая решетка в окрестности таких дефектов образует вздутия вследствие отталкивания между группами атомов, где нарушены связи. Этот вывод сделан на основании результатов рентгенографических исследований дырочных и

щелевых дефектов в графите [85]. Клещевидные дефекты часто ответственны за возникновение винтовых дислокаций и других искривлений углеродной сетки.

Скопление вакансий образуют также пустоты внутри кристаллов графита. В природном графите, например, обнаружены линзообразные дефекты диаметром 200—3000 Å и толщиной в несколько параметров решетки [86]. В электронном микроскопе они видны по окаймляющим их кольцам Ньютона.

Захлопывание линзообразных областей, образовавшихся в результате коагуляции вакансий, по-видимому, приводит к возникновению краевых дислокаций и дислокационных петель [87].

Хенниг [88, 89], проведя электронномикроскопические исследования графита, установил, что дислокационные петли достигают величины 0,1—1 мкм. Отсюда он делает вывод, что указанные петли образуются в процессе термообработки в областях местного растяжения, внешнего загрязнения кристаллов графита или местного уменьшения равновесной концентрации вакансий [88].

Очевидно, количество вакансий в графите увеличивается при его нагревании до высоких температур. Хенниг, закаляя кристаллы графита в вакууме при 1900—3400° К, нашел, что особенно много вакансий и дислокационных петель в периферийной зоне [88, 89].

Рейзор и Макклилленд [90] оценили энергию образования

вакансий в поликристаллических графитах и их концентрацию при температуре сублимации (3923° К). Концентрация вакансий, по их данным, составляет около 0,5% (ат.). Энергия их образования равна $7,7 \pm 0,5$ эв, т. е. приблизительно совпадает с теплотой сублимации (7,4 эв). Хенниг [88] также считает, что для образования вакансии необходима энергия не меньше 6 эв.

Бэйке и Келли [87] определили энергию образования и миграции вакансий в графите, предполагая, что для процесса самодиффузии справедлив вакансионный механизм. Они получили меньшие значения, чем указанные выше. По их мнению, энергия образования вакансий заключена в интервале 2,4—4,2 эв, в то время как энергия миграции вакансий лежит в интервале 3,2—3,7 эв. Таким образом, значение энергии активации самодиффузии, определенное при наблюдении кинетики отжига дислокационных петель и равное 6,3 эв, хорошо согласуется с вычисленным ($6,45 \pm 1,45$ эв). Более высокие значения для энергии образования и перемещения вакансий использует Кантер [91]. Изучая диффузию атомов в кристаллах природного графита, он полагает, что энергия образования вакансий равна теплоте сублимации, а перемещения — равна 4,03 эв. Однако Кантер допускает, что энергия образования вакансий в графите может быть значительно ниже, чем теплота сублимации, если учесть релаксационные эффекты.

Коулсон с сотрудниками [92] оценивали вклад различных факторов в энергию изолированной вакансии в решетке графита. Полученное ими значение (10,7 эв) оказалось очень завышенным.

Вулей [93] рассчитал энергию связи между вакансиями и внедренными атомами в графите. Он считает, что энергия образования вакансий могла бы быть равна энергии сублимации, если бы связи в решетке графита, окружающие вакансию, оставались разорванными. Однако последнее условие не выполняется. В связи с этим Вулей учитывает релаксационные эффекты. Он нашел, что энергия, запасенная парой вакансии — внедренный атом, равна $6,0 \pm 2,4$ эв. Одна половина этой энергии приходится на вакансию, а другая — на внедренный атом.

Дефекты по Френкелю образуются при внедрении атомов в междоузлия решетки графита. Внедренные атомы помещаются между слоями, вследствие чего последние изгибаются.

Большое количество внедренных атомов приводит к их ассоциациям и раздвиганию слоев. Особенно заметны эти эффекты в облученном нейтронами графите¹. Расстояние между слоя-

¹ Проблема дефектов структуры облученного нейтронами графита очень важна и заслуживает специального рассмотрения. Здесь автор ограничился лишь ссылками на обзоры по этой проблеме [30, 32, 94—96] и на книгу Симмонса [97]. Однако некоторые вопросы, связанные с влиянием облучения на свойства графита, освещены в соответствующих главах этой книги.

ми в его структуре увеличивается при больших дозах облучения более чем на 10%, в то время как среднее расстояние между атомами в углеродной сетке уменьшается.

Вулей [93] подсчитал, что при поглощении графитом энергии 600 кал/г в нем образуется приблизительно одна вакансия на десять атомов углерода.

Прочие дефекты. Несмотря на наличие дефектов, во всех рассмотренных случаях основу структуры углеродистого материала составляла структура графита, хотя и искаженная в той или иной степени.

Нерегулярности графитовой структуры или возникают в процессе ее формирования, или могут быть созданы искусственно при закалке, механических воздействиях и облучении графитовых тел. В большинстве случаев искажения кристаллической решетки графита снимаются при высокотемпературном отжиге с выделением запасенной в них энергии.

В неграфитирующихся или твердых углеродистых материалах [80—82] искажение структуры настолько велико, что основу таких тел составляет не структура графита, а всевозможные дефекты. Накопление дефектов в неграфитирующихся телах привело к качественному изменению структуры. Атомы углерода, составляющие такие структуры, находятся в иных валентных состояниях, чем в структуре графита.

Дефекты в структуре графита возникают при внедрении чужеродных атомов в его решетку. Гетероатомы могут не

только внедряться в межслоевое пространство, но и занимать вакантные узлы в углеродных слоях. Например, атомы калия, внедряясь между слоями графита, образуют слоистое соединение KC_8 [37]. Атомы кислорода, фтора, серы, сульфатная группа и т. п. также могут внедряться между слоями графита и раздвигать и изгибать их [5, 31, 37, 95].

Дефекты, обусловленные чужеродными атомами, и нерегулярности собственной структуры графита взаимосвязаны. Известно, например, что облучение способствует диффузии бора в графит [98], что при закалке графита поверхностный слой его пересыщен вакансиями за счет химического взаимодействия атомов углерода с молекулами газа [89]. Примесные атомы, по-видимому, концентрируются вокруг точечных дефектов структуры графита и дислокаций и образуют так называемые облака Коттрелла. Сгущение последних может привести к конденсации и выпадению примесей. Можно предполагать, что так образуются слоистые соединения графита. Это явление используется также в известных методах наблюдения дислокаций (декорирование).

Внедренные примесные атомы в углеродной сетке играют роль доноров и акцепторов электронов. Пятивалентные атомы фосфора могут служить донорами электронов, а трехвалентные атомы бора — акцепторами.

В графите точечные дефекты и дислокации, по-видимому, об-

ладают свойствами акцепторных примесей.

Схематически возможные

структурные и химические дефекты в графите изображены на рис. 9 [48].

ЛИТЕРАТУРА

1. Debye P., Scherrer P. *Physik z.*, 1917, Bd 18, S. 291—301.
2. Hofmann U., Wilm D. *Z. Phys. Chem.*, 1932, Bd 18, № 6, S. 404—416.
3. Веселовский В. С. ЖФХ, 1934, т. 5, вып. 8, с. 891.
4. Wilm D., Hofmann U. *Koll. Z.*, 1935, Bd 70, S. 21.
5. Веселовский В. С. Углерод. Алмазы, графиты и угли и методология их исследования. М.—Л., ОНТИ, НКТяжпром, 1936.
6. Сатановский С. Я. ЖТФ, 1937, т. 7, вып. 22, с. 2115.
7. Пинскер З. Г. Успехи химии, 1939, т. 8, вып. 12, с. 1753.
8. Белецкий М. С. В сб. «Применение рентгеновских лучей к исследованию материалов». Машгиз, 1949, с. 185.
9. Касаточкин В. И. Изв. АН СССР, ОТН, 1951, № 9, с. 1321.
10. Волюцкий С. С., Рубина С. И. Успехи химии, 1952, т. 21, вып. 1, с. 84.
11. Данилов В. И., Зубко А. М. ДАН СССР, 1952, т. 82, № 3, с. 385.
12. Данилов В. И., Сериков А. С. ДАН СССР, 1952, т. 83, № 1, с. 71.
13. Houska C. R., Warren V. E. *J. Appl. Phys.*, 1954, v. 25, № 12, p. 1503.
14. Hirsch P. V. *Proc. Roy. Soc.*, 1954, v. 226, № 1165, p. 143.
15. Веселовский В. С. Химическая природа горючих ископаемых. Изд-во АН СССР, 1955.
16. Alexander L., Darin S. *J. Chem. Phys.*, 1955, v. 23, № 3, p. 594.
17. Касаточкин В. И., Разумова Л. Л. Изв. АН СССР, сер. физич., 1956, т. 20, № 7, с. 751.
18. Пинскер З. Г. УХ, 1951, т. 20, вып. 1, с. 104.
19. Касаточкин В. И. ДАН СССР, 1952, т. 86, № 4, с. 759.
20. Касаточкин В. И., Разумова Л. Л. ДАН СССР, 1953, т. 88, № 1, с. 91.
21. Касаточкин В. И. и др. Изв. АН СССР, сер. физич., 1953, т. 17, № 2, с. 246.
22. Schmeltenmeier Z. *Phys. Chem. (DDR)*, 1956, Bd 205, № 6, S. 349.
23. Lipson H., Stokes A. R. *Nature*, 1942, v. 149, p. 328.
24. Structure Reports, v. 11, p. 187.
25. Structure Reports, v. 12, p. 136.
26. Structure Reports, v. 13, p. 157.
27. Warren V. E. *Phys. Rev.*, 1941, v. 59, № 9, p. 693.
28. Мюллер Е. Новые воззрения в органической химии. ИЛ, 1960.
29. Коулсон Ч. Валентность. Изд-во «Мир», 1965.
30. Шулепов С. В. Атом углерода и искусственный графит. Челябинск, Южно-Уральск. книжное изд-во, 1965.
31. Уббеллоде А. Р., Льюис Ф. А. Графит и его кристаллические соединения. Изд-во «Мир», 1965.
32. Соккер Г. А., Нагорный В. Г. В сб. «Конструкционные углеграфитовые материалы», вып. 1. Изд-во «Металлургия», 1964, с. 109.
33. Finch G. I., Wilman H. *Proc. Roy. Soc.*, 1936, v. 155, p. 345.
34. Taylor A., Laidler D., *Nature*, 1940, v. 146, p. 130.
35. Lonsdale K. a. o. *Nature*, 1940, v. 146, p. 332.
36. Lipson H., Stokes A. R. *Proc. Roy. Soc.*, 1942, v. 181, p. 101.
37. Лонсдейл К. Кристаллы и рентгеновские лучи. ИЛ, 1952.
38. Вассон Г. Е. *Acta Cryst.*, 1950, v. 3, p. 320.
39. Кохановска А. Чехослов. физич. журнал, 1953, т. 3, № 3, с. 193.
40. Boehm H. P., Hofmann U. *Z. anorg. u. allg. Chemie*, 1955, Bd 278, № 1—2, S. 58.
41. Кунин Н. Ф., Шулепов С. В. ДАН СССР, 1955, т. 104, № 3, с. 401.
42. Matuyama E. *Nature*, 1956, v. 178, № 4548, p. 1459.
43. Hauser O. *Z. phys. Chem. (DDR)*, 1956, Bd 205, № 4, S. 240.
44. Cochranovska A. *Acta Techn. Acad. sciung.*, 1955, v. 13, № 3—4, p. 43.
45. Пинскер З. Г. Успехи химии, 1943, т. 12, вып. 5, с. 396.
46. Пинскер З. Г. В сб. «Применение рентгеновских лучей к исследованию материалов». Машгиз, 1949, с. 372.
47. Boehm H. P., Coughlin R. W. *Carbon*, 1964, v. 2, № 1, p. 1.
48. Blackman L. C. F. *Research*, 1960, v. 13, № 10, p. 390.
49. Марковский Л. Я. и др. Химическая электрогермия. Л.—М., Госхимиздат, 1952.
50. Дигонский В. В., Крылов В. Н. ЖПХ, 1960, т. 33, № 12, с. 2638.
51. Ruff O. *Trans. Faraday Soc.*, 1938, v. 34, p. 1022.
52. Walker P. L. a. o. *Industr. a. Engng. Chem.*, 1953, v. 45, № 8, p. 1711.
53. Steward E. G., Cook B. P. *Nature*, 1960, v. 186, № 4727, p. 797.
54. Hennig G. R. *Appl. Phys. Letters*, 1964, v. 4, № 3, p. 52.
55. Hennig G. R. *Science*, 1965, v. 147, № 3659, p. 733.
56. Hennig G. R. *J. Chem. Phys.*, 1964, v. 40, № 10, p. 2877.
57. Thomas J. M. a. o. *Philos. Mag.*, 1964, v. 10, № 104, p. 325.
58. Thomas J. M. a. o. *Philos. Mag.*, 1963, v. 8, N 93, p. 1513.
59. Patel A. R., Bahl O. P. *Acta crystallogr.*, 1965, v. 19, № 4, p. 627.
60. Вассон Г. Е. *Acta Cryst.*, 1950, v. 3, p. 137.
61. Hoerni J. *Nature*, 1949, v. 164, p. 1045.
62. Laves F., Baskin Y. Z. *Kristallogr.*, 1956, Bd 107, № 5—6, S. 337.
63. Kennedy A. J. *Proc. Phys. Soc.*, 1960, v. 75, № 4, p. 607.
64. Freise E. J., Kelly A. *Philos. Mag.*, 1963, v. 8, № 93, p. 1519.
65. Freise E. J., Kelly A. *Proc. Roy. Soc.*, 1961, v. 264, № 1317, p. 269.
66. Amelinckx S., Delavignette P. *J. Appl. Phys.*, 1960, v. 31, № 12, p. 2126.
67. Baker C. a. o. *Philos. Mag.*, 1961, v. 6, № 70, p. 1305.
68. Escaig V. a. o. *Acta metallurg.*, 1966, v. 14, N 1, p. 29.
69. Коттрелл А. Х. УФН, 1952, т. 46, № 2, с. 179.
70. Коттрелл А. Х. Строение металлов и сплавов. Металлургия, 1959.
71. Жданов Г. С. Физика твердого тела. Изд-во МГУ, 1961.
72. Grenall A. *Nature*, 1958, v. 182, № 4633, p. 448.
73. Williamson G. K., Baker C. *Proc. Fifth Conf. on Carbon*, 1963, v. 2, p. 521.
74. Tsuzuku T., Komoda T. *J. Phys. Soc. Japan*, 1955, v. 10, № 1, p. 82.
75. Сидоренко Р. А. ФММ, 1965, т. 20, № 3, с. 412.
76. Patel A. R., Bahl O. P. *Z. Kristallogr.*, 1965, Bd. 121, N 5, S. 392.
77. White A. H., Germer L. H. *J. Chem. Phys.*, 1941, v. 9, p. 492.
78. Bischoff J., Warren V. E. *J. Appl. Phys.*, 1942, v. 13, p. 364.
79. Вассон Г. Е. *Acta Cryst.*, 1951, v. 4, p. 558.
80. Maire J. *Compt. rend.*, 1951, v. 232, № 1, p. 61.
81. Franklin R. E. *Compt. rend.*, 1951, v. 232, № 3, p. 232.
82. Касаточкин В. И., Финкельштейн Г. Б. В сб. «Химическая переработка топлив». Изд-во «Наука», 1965, с. 264.
83. Риз А. Химия кристаллов с дефектами. ИЛ, 1956.
84. Сюше Ж. П. Физическая химия полупроводников. Изд-во «Металлургия», 1969.
85. Ubbelohde A. R. *Nature*, 1957, v. 180, № 4582, p. 380.
86. Bonfiglioli G., Mojonni A. *J. Appl. Phys.*, 1964, v. 35, № 3, p. 1, 683.
87. Baker C., Kelly A. *Nature*, 1962, v. 193, № 4812, p. 235.
88. Hennig G. *Appl. Phys. Letters*, 1962, v. 1, № 3, p. 55.

89. Hennig G. J. Appl. Phys., 1965, v. 36, № 4, p. 1482.
 90. Rasor N. S., McClelland J. D. J. Phys. Chem. Solids, 1960, v. 15, № 1—2, p. 17.
 91. Kanter M. A. Phys. Rev., 1957, v. 107, № 3, p. 655.
 92. Coulson C. A. a. o. Proc. Roy. Soc., 1963, v. 274, № 1359, p. 461.
 93. Wooley R. L. Nature, 1963, v. 197, № 4862, p. 66.
 94. Burton M. G., Neubert T. J. J. Appl. Phys., 1956, v. 27, № 6, p. 557.
 95. Blackman L. C. F. Research, 1960, v. 13, № 12, p. 492.
 96. Spreadborough J., Tribune C. Termotechnica, 1963, v. 17, № 6, p. 397.
 97. Simmons J. H. W. Radiation damage in graphite, Oxford, 1965.
 98. Mayer R. M. Brit. J. Appl. Phys., 1966, v. 17, № 3, p. 431.

Глава III

Особенности промышленного способа производства углеграфитовых материалов и пути его совершенствования

В настоящее время технология производства углеграфитовых материалов в основном разработана и описана в специальных руководствах [1—6]. Рассмотрение технологии не входило в задачу данной работы. Автор считал необходимым лишь привести схему производства, краткие характеристики его отдельных операций и указать на некоторые пути совершенствования производства углеграфитовых материалов.

Промышленный способ получения искусственного графита заключается в высокотемпературной обработке различных углеродистых материалов. Однако не всегда такая обработка приводит к желаемому результату. Вид употребляемого сырья накладывает свой отпечаток на конечные свойства получаемого продукта. Одни углеродистые материалы (гра-

фитирующиеся или мягкие) легко обрабатываются и дают графит высокого качества, а другие (неграфитирующиеся или твердые) не превращаются в графит даже при нагревании выше 3300° К [7].

1. СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Сырьевые материалы. Сырьем для получения искусственного графита служат продукты нефтяной и каменноугольной промышленности: пиролизные и крекинговые нефтяные коксы, антрациты и термоантрациты, пековые коксы. Эти продукты различаются не только по способу получения, но и по содержанию углерода, примесей, физико-химическим и механическим свойствам [8—11].

Нефтяные коксы являются продуктами коксования нефтяных остатков, например гудронов и крекинг-остатков. Их свойства зависят не только от состава исходной нефти, но и от способов ее переработки. В этом направлении обширные работы проведены Сюняевым, Красюковым [8—10] и другими исследователями [9].

Антрациты применяются в основном в производстве угольных электродов и угольных изделий [5]. Термоантрациты готовят термообработкой антрацитов при температуре около 1400° К.

Пековый или смоляной кокс получают при переработке каменноугольной смолы. По своим достоинствам для производства искусственного графита он близок к нефтяному коксу. Пековый кокс содержит меньшее количество летучих. Плотность его доходит до 1,80—1,90 г/см³. Физико-химические свойства пекового кокса исследованы Степаненко с сотрудниками [11—13].

Коксы, используемые в производстве углеграфитовых материалов, неоднородны по своей структуре. В них обнаружены, по крайней мере, две ярко выраженные составляющие — точечная (сферолитовая) и волокнистая (струйчатая) [14—17]. Выделение этих структурных составляющих из кусков кокса и изучение их свойств показало, что они обладают различными механическими и физико-химическими свойствами [16—17]. Последние данные указывают на необходимость дифференцированного подхода

к выбору сырья определенной структуры для того или иного вида продукции [17].

Характеристика сырья была бы неполной, если не упомянуть о связующих материалах. Без них в настоящее время немислимо производство монолитных углеграфитовых изделий. В качестве связующего служат каменноугольные пеки с различными температурами размягчения и смолы.

Автор с сотрудниками провели сравнительное изучение разных пеков, в результате которого были исследованы температурные зависимости поверхностного натяжения на приборе Ребиндера (метод максимального давления в газовом пузырьке) и вязкости. Последняя рассчитывалась по формуле Пуазейля. Было установлено, что поверхностное натяжение каменноугольного пека и крекинг-остатка падает по мере увеличения температуры. Причем температурные коэффициенты поверхностного натяжения указанных веществ равны $-0,22 \text{ дин}/(\text{см} \cdot \text{град})$ (каменноугольный пек) и $-0,08 \text{ дин}/(\text{см} \cdot \text{град})$ (крекинг-остаток). Уменьшение вязкости с повышением температуры выражается экспоненциальной формулой и согласуется с формулой Френкеля, вытекающей из теории квазикристаллического состояния жидкости [18—21].

Автор с сотрудниками [18] изучили влияние на температурные зависимости поверхностного натяжения и вязкости пеков малых добавок смолы, фурфуrolа и олеиновой кислоты. Оказалось, что последние влия-

ют на исследуемые характеристики в том же направлении, что и температура. Из изученных веществ наиболее эффективно действует олеиновая кислота.

Значительные работы по внедрению высокоплавкового пека в производство углеродистых материалов проведены Дмитриевой [22—25]*. Ею изучено влияние малых добавок олеиновой кислоты, внесенных с высокоплавким пеком в сухую шихту, на качество получаемых углеродистых изделий. Проведенные исследования показали, что использование высокоплавкового пека в качестве связующего с добавкой олеиновой кислоты дает положительные результаты. На основании этих исследований в настоящее время разработана новая технология производства углеродистых материалов и выпускается промышленная продукция [22, 23].

Свойства пеков изучали также Бабенко, Санников и др. [26, 27]**.

В последние годы ведутся изыскания синтетических связующих веществ с определенным химическим составом для производства углеродистых материалов. Риц и Сасман [28] отмечают, что из исследованных ими синтетических связующих особенно многообещающими являются полимеры фурилового спирта.

* Дмитриева Г. В. Диссертация. Челябинск, 1968.

** Бабенко Э. М. Диссертация. Челябинск, 1967.

Санников А. К. Диссертация. Челябинск, 1970.

Подготовительные операции. Ниже описана типичная схема получения графитированной продукции. На рис. 10 приведена схема организации производства на экспериментальном графитовом заводе в Харуэлле, которая наглядно иллюстрирует очередность проводимых операций [29].

Перед использованием сырья проходит ряд подготовительных операций. Первой из них является предварительное дробление. Сырые углеродистые материалы со складов подаются в дробилки. Размер кусков после дробления достигает 40—50 мм. Раздробленный углеродистый материал поступает в прокаточные печи, где из него удаляются летучие вещества и влага. Плотность и электропроводность материала возрастают. Обычно температура прокаливания поддерживается не ниже температуры последующего обжига.

Окада и Икегава [30] нашли, что прокатка при температурах 773, 1973 и 2673° К менее эффективна, чем прокатка при 1573° К. Аналогичные выводы, по существу, были сделаны и в других работах [31, 32], в которых изучалось влияние тепловой истории углеродистых материалов на их последующую графитацию.

Прокаленный материал после охлаждения поступает в размольное отделение, где он размалывается до зерен размером 0,5—10 мм. В ситовом отделении с помощью вибрационных и вращающихся сит он рассеивается по фракциям и сыпается в сортовые бункера (см. рис. 10).

Следует заметить, что благодаря структурной неоднородности коксов при размоле и просеивании происходит некоторое естественное разделение на волокнистую и точечную составляющие структуры [16, 17]. В результате этого отдельные фракции оказываются обога-

ленным экспериментам [33—37]. В качестве иллюстрации к сказанному могут служить табл. 3 [35] и 4 [36].

Из сортовых дозирочных бункеров определенное количество каждой фракции и связующее (каменноугольный пек) подаются в смеситель. Горя-

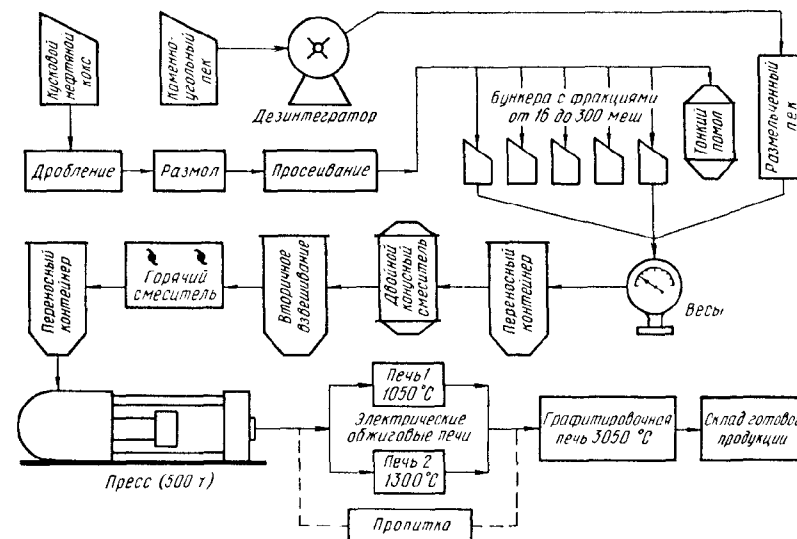


Рис. 10. Схема производства графитированной продукции на Харуэллском экспериментальном заводе

щенными волокнистой составляющей, что должно учитываться при составлении смесей.

Правильно подобранная смесь приводит в дальнейшем к более плотным изделиям, имеющим высокую механическую прочность. Крупные зерна в изделиях играют роль скелета, а мелкие — наполнителя. Каждый вид углеродистой продукции имеет свой рецепт изготовления, выработанный благодаря многочис-

ленные эксперименты [33—37]. В качестве иллюстрации к сказанному могут служить табл. 3 [35] и 4 [36]. Из сортовых дозирочных бункеров определенное количество каждой фракции и связующее (каменноугольный пек) подаются в смеситель. Горя-

Таблица 3

Гранулометрический состав шихты, применяемый для изготовления графитированной продукции на заводе фирмы «Грейт Лейкс Карбен» в Моргентоне (США)

Назначение шихты	Фракции, мм			Тонкий помол: содержание зерен менее 0,074 мм — около 55%	Связующее — каменноугольный пек
	4,2—12,7	0,64—1,27	0,28—0,64		
Для графитовых заготовок, прессуемых в матрице	—	—	50	50	34
Для электродов диаметром, мм:					
150—510	—	25	15	60	32
510—610	20	10	10	60	30
Для анодов или электродов малых диаметров	—	—	—	100	36

Таблица 4

Гранулометрический состав смеси для изготовления графитированных электродов

Диаметр электрода мм	Фракции, мм			Тонкий помол: 70% зерен диаметром менее 0,060 мм
	1,5-3,0	0,6-1,5	0,3-0,6	
70	—	—	20	80
200	—	40	15	45
300	25	30	—	45
500	35	20	—	45

Микроскопические исследования, проведенные Ощепковой и др. [39—41] *, показали, что при хорошем смешении электродная масса характеризуется равномерным распределением крупных и мелких компонентов наполнителя и одинаковым распределением пековых про-

* Ощепкова Н. В. Диссертация. Челябинск, 1966.

слоек в массе. В прессовом отделении углеродистой массе придают нужную форму и получают так называемые «зеленые» заготовки.

На Харуэллском экспериментальном заводе с целью получения плотных продуктов массу перед выдавливанием трамбуют под вакуумом. Объемная плотность при этом значительно увеличивается.

Шулепов, Дмитриева, Рыс и Шуваев [20] исследовали коэффициент трения и вязкости электродных масс в напряженном состоянии, приготовленных на различных пеках в качестве связующего и с разными добавками олеиновой кислоты. Для этой цели была изготовлена оригинальная экспериментальная установка, позволяющая моделировать промышленный процесс прошивного прессования. Полученные результаты позволили установить эффективное

количество олеиновой кислоты, вносимое в электродную массу при использовании высокоплавкого пека, и оптимальные условия прессования.

Фриш, Смирнова и Доржиев [42] исследовали влияние вакуумного прессования на свойства графитированных электродов и доказали его высокую эффективность.

Прессование массы производят одним из двух способов: формовкой в закрытую матрицу и продавливанием через мундштук определенной формы. Важно отметить, что в обоих случаях прессования в зеленых заготовках возникает текстура. Она не исчезает даже после высокотемпературной обработки и проявляется в том, что углеграфитовые изделия в зависимости от направления по отношению к оси прессования имеют разные механические и теплофизические свойства. Причины возникновения текстуры кроются в анизотричности зерен наполнителя и способе прессования.

Бэйкон [43] разработал способ установления степени ориентации кристаллитов в прессованных графитовых блоках, основанный на фотометрических исследованиях снятых рентгенограмм. Однако текстура может быть изучена и другими способами. Например, автор с сотрудниками исследовали текстуру, наведенную при прессовании, изучая тепловое расширение графитированных электродов [19, 44, 45].

Фиалков, Давидович и Юрковский [46] обнаружили влияние текстуры на начало про-

цессов трехмерного упорядочивания атомов углерода в твердой фазе.

После загрузки углеродистой массы в цилиндр пресса ее уплотняют (подпрессовывают). Для поддержания необходимой температуры массы электродные прессы обогреваются паром. Мощность прессов колеблется в широких пределах. Естественно, что для прессования крупногабаритных зеленых заготовок, например, массой до 30 т необходимы мощные прессы. На графитовом заводе в Харуэлле, например, установлен пресс только в 500 т, в то время как в США недавно установлен пресс в 14 000 т [36].

Уплотненная электродная масса выпрессовывается через мундштук при давлении 1,75—3,50 бар. В закрытой форме прессуют при повышенном давлении. Оно составляет обычно 20 бар и выше [36]. Изделия после отпрессовки имеют еще температуру около 350° К и могут сформироваться под действием собственной массы. Для предотвращения деформации их охлаждают до затвердевания в водяной ванне.

Обжиг. Остывшие зеленые заготовки загружают в кольцевые многокамерные газовые печи и обжигают без доступа воздуха. С этой целью помещенные в кассеты печи изделия засыпают, а сверху печь замуровывают. В качестве засыпки часто употребляют гранулированную коксо-песочную смесь. Под сводом печи в огневых колодцах сжигается генераторный газ. Температура засыпки,

замеряемая с помощью термомпар, достигает 1200—1500° К. Операция обжига очень длительная и продолжается до 20—40 суток [38].

Выгрузка обожженных изделий осуществляется лишь после полного остывания печи. После выгрузки годные изделия подвергают механической очистке от спекшихся и прикововавшихся частиц засыпки [47]. Для придания им необходимых размеров и формы их обрабатывают на токарных станках.

При обжиге происходит коксование связующего, а обжигаемые заготовки спекаются в прочные монолиты. На первых стадиях обжига из прессованных изделий удаляются летучие, которые присутствуют в связующем. Засыпка, плотно облегающая заготовки, предохраняет их от деформации в период размягчения. Большая скорость подъема температуры здесь недопустима: она может привести к интенсивному выделению летучих и растрескиванию обжигаемых изделий. В дальнейшем связующее коксует, и образовавшаяся при этом коксовая решетка прочно связывает воедино углеродистые зерна наполнителя. Длительная выдержка (около 50 ч) при максимальной температуре обжига позволяет получить угольные изделия с повышенной плотностью.

Процесс обжига зеленых заготовок горячего и холодного прессования изучался многими исследователями [2,3—5,48—52]*. В этих работах

установлены общие закономерности явлений, протекающих в заготовках в определенных температурных интервалах и при разных режимах ведения процесса, выработаны оптимальные режимы обжига заготовок в существующих обжиговых печах. Исследование перераспределения связующего в процессе обжига с помощью радиоактивного изотопа серы показало, что причинами этого являются градиенты давления и температуры в теле заготовок [50]. Возникающие градиенты приводят к деформациям тел заготовок в обжиговых печах [53]. Дефекты формы, естественно, усиливают неоднородность структуры обжигаемых заготовок. В результате возникновения неоднородностей структуры свойства по сечению и высоте заготовок не остаются одинаковыми: наблюдаются, например, различия в плотности, механической прочности и т. п. [50, 53, 54].

Несмотря на многочисленные исследования процесса обжига, последний до сих пор остается еще мало изученным. С целью исследования химических превращений, протекающих в теле углеродистой заготовки в процессе обжига, автор с сотрудниками [55] использовали широко применяемый метод замороженных реакций. Для идентификации ароматической части леков, претерпевающих превращения в процессе промышленного обжига, был применен метод эффекта Шпольского. В результате этих исследований было установлено, что про-

мышленный обжиг является многоступенчатым процессом, который нельзя описать только с помощью реакций первого порядка [55].

На Харуэллском графитовом заводе обжиг проводят в герметичных металлических контейнерах, помещаемых в электрические печи. В контейнерах создается защитная атмосфера. Обжиг ведется под давлением, которое составляет около 10 бар.

Чалых с сотрудниками [56, 57] исследовали также электрообжиг углеродистых заготовок под газовым давлением и доказали его эффективность. В их опытах давление азота или аргона в автоклаве составляло 4—5 бар, а температура — около 1173° К. Обжиг велся по 16-ч графику.

Графитирование. Угольные заготовки, предназначенные для высокотемпературной обработки, загружаются в однофазную электрическую печь сопротивления, температура в которой поднимается до 2800—3300° К. Рабочим сопротивлением в этой печи служат сами угольные заготовки, помещенные в пересыпку из гранулированного кокса. При пропуске электрического тока через рабочее сопротивление происходит разогрев печи до высоких температур.

Для получения графита высокой чистоты в настоящее время одновременно с нагреванием используют хлорно-фторную очистку [4, 58].

На экспериментальном графитовом заводе в Харуэлле графитация ведется в атмосфере

аргона [29]. Для уменьшения содержания кислорода из печи откачивается воздух с помощью форвакуумного насоса до давления $13,33 \cdot 10^{-6}$ бар. Затем печь заполняется аргоном до давления около 0,25 бар. С помощью окислительной системы из аргона удаляются окись и двуокись углерода, водород и пары воды. После этой операции аргон снова возвращается в печь.

Графированные изделия иногда подвергаются дополнительной обработке, которая сводится обычно к пропитке различными импрегнатами и нанесению защитных покрытий [3, 4, 36,38, 39, с. 17; 59, 60].

Изучению процесса графитации были посвящены многочисленные исследования [3—5, 61, 62]. Рассматривая кратко схему производства углеграфитовых материалов, автор, естественно, не ставил задачей их обсуждение в этом разделе.

Заключение. Из вышеизложенного следует, что свойства угольных и графитированных изделий определяются особенностями употребляемого углеродистого сырья и технологическими факторами. Механические и физико-химические свойства углеграфитовых материалов формируют в процессе производства в зависимости от назначения изделий.

В табл. 5 приведены сравнительные характеристики различных видов углеграфитовых материалов [36].

Более подробные физико-химические и механические характеристики электродных изделий и разнообразных кон-

* П е к и н П. В. Диссертация. Челябинск, 1968.

Таблица 5

Свойства угольных и графитированных изделий

Показатель	Электроды		Мелкозернистый графит	
	угольные	графитированные	способ вы- давливания	способ прес- сования в закрытую форму
Максимальная величина зерна, мм	~10	~4	<0,1	<0,1
Объемная плотность, г/см ³	1,45—1,60	1,50—1,65	1,55—1,65	1,55—1,70
Пористость, %	25—30	23—30	20—27	20—25
Электросопротивление, 10 ⁻⁶ ом·м	40—65	6—13	6—13	8—20
Коэффициент линейного расширения, 10 ⁻⁶ град ⁻¹ (293—473° К)	4—5	1—3,5	1—3,5	1,5—5
Модуль Юнга, 10 ⁷ кг/м ²	70—110	50—110	50—100	60—120
Предел прочности, 10 ⁷ кг/м ² : на сжатие	250—500	150—300	200—400	250—600
на изгиб	60—150	50—150	120—250	100—350
Теплопроводность, ккал/(м·ч·град)	3,5—5	>100	>100	60—120

структурных углеграфитовых материалов читатель может найти в каталогах-справочниках [86—88].

2. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРОЦЕСС ГРАФИТАЦИИ

Трехмерное упорядочение атомов углерода в структуру графита, происходящее при высокотемпературной обработке графитирующихся материалов, является сложным многостадийным процессом. Естественно, что на него оказывают влияние многие факторы. Действие некоторых из них на процесс графитации до сих пор остается недостаточно ясным.

Из всех факторов можно выделить главные, которые обуславливают переход углеродис-

тых материалов в графит, и побочные, которые хотя и влияют на процесс графитации, но существенно изменить его не могут.

Температура. Главным фактором, который определяет графитацию углеродистых веществ, является температура. Только высокотемпературная обработка приводит к превращению в графит разнообразных гомогенно графитирующихся материалов. Из многочисленных исследований следует, что для получения качественного искусственного графита температура обработки не должна быть ниже 2300° К. Однако по вопросу о верхней предельной температуре среди исследователей нет единого мнения. Такая ситуация обусловлена, по-видимому,

тем, что исследователи по-разному оценивают степень графитации.

Исходя из чисто практических требований, в качестве показателя, характеризующего степень завершения процесса, выбирался какой-либо один параметр, однозначно зависящий выше 2300° К от температуры обработки. Степень графитации оценивали, например, по плотности, электропроводности, горючести полученного искусственного графита и т. п. Автор оценивал степень графитации изделий по величине термоэлектродвижущей силы [66]*

Рентгенограммы, снятые с исходных материалов и полученного искусственного графита, существенно отличаются друг от друга: исчезают размытость линий, появляются линии (*hkl*), (*hk0*) и (*00l*). Указанные факты позволяют судить о совершенстве полученной структуры, следовательно, о степени графитации по отношению интенсивностей линий I_{hkl}/I_{hk0} [89]. Авторы работ [76, 90] оценивают степень графитации по величине межплоскостного расстояния, определенной из углового положения линии (*002*). Касаточкин и Каверов [76]** принимают в качестве структурного показателя степени гомогенной графитации величину относительного сближения слоев

$$\gamma = \frac{d_{\max} - d_{002}}{d_{\max} - d_{\min}}, \quad (\text{III-1})$$

* Шулепов С. В. Диссертация. Челябинск, 1953.

** Каверов А. Т. Диссертация. Москва, 1958.

где d_{\max} — межплоскостное расстояние в турбостратной структуре = 3,425 Å;

d_{\min} — в структуре предельно графитированного материала = 3,356 Å.

Очевидно, в начальной стадии гомогенной графитации $\gamma = 0$. После завершения процесса графитации $\gamma = 1$.

Время. Следующим фактором, влияющим на процесс графитации, является время. На основании многочисленных исследований процесса графитации Веселовский пришел к выводу, что при высоких температурах время не оказывает на процесс существенного влияния [1, 62], что графитация во времени идет очень быстро, следовательно, интенсификация производственного процесса получения искусственного графита вполне возможна. В дальнейшем этот вывод был подтвержден лабораторными исследованиями [66, 67, 91—96].

Автор [66, 67], изучая зависимость термоэлектродвижущей силы графитируемых материалов от времени выдержки, установил, что при температурах обработки выше 2300° К 1-ч выдержка так же эффективна, как и 7-ч. Касаточкин с сотрудниками [76, 91, 92], исследуя теплофизические свойства углеграфитовых материалов, показали, что время выдержки при температурах гомогенной графитации может быть снижено еще больше.

Для расчета времени графитации при разных температу-

рах Каверов предложил следующую формулу:

$$\gamma = 1 - \exp(-Kt), \quad (\text{III-2})$$

где t — время, сек;

K — константа скорости процесса графитации.

Последняя величина зависит от температуры и определяется на основании уравнения, аналогичного уравнению Аррениуса:

$$K = A \exp(-B/RT), \quad (\text{III-3})$$

где A — постоянная, зависящая от вида графитируемого материала.

Для пиролизного и крекингового коксов она равна соответственно $3 \cdot 10^4$ и 10^4 сек^{-1} . Величина B — энергия активации процесса графитации. Из подсчетов Каверова она различна для указанных коксов и составляет 95 и 90 ккал/моль соответственно.

В области гомогенной графитации формула (III-2), по-видимому, в основном правильно отражает зависимость между степенью графитации и временем. Однако распространение Каверовым действия этой формулы на область низких температур обработок (1800°K и ниже) нельзя признать удачным.

В дальнейшем вопросы кинетики графитации обсуждены более подробно. К ним целесообразно вернуться после рассмотрения термодинамики процесса графитации.

Газовая фаза. Термическая обработка углеродистых материалов производится всегда в присутствии газовой фазы. Очевидно, состав последней ме-

няется в зависимости от условий ведения процесса. Обработки углеродистых материалов в вакууме, при пониженном давлении, в атмосфере различных газов показали, что газовая среда оказывает существенное влияние на графитацию. Можно предполагать, что она влияет не только на кинетику образования структуры, но и на тип структуры, что особенно важно. Заметим, что состав неконтролируемой газовой среды формируется из летучих примесей, присутствующих всегда в обрабатываемом материале и пересыпке. Благодаря взаимодействию атомов примесей с атомами углерода в газовой среде всегда присутствуют и молекулы соединений углерода.

Милле и др. [97] исследовали химический состав коксов, прокаливаемых в атмосфере азота в течение 3 ч в интервале 673 — 2673°K . В каждом образце определено процентное содержание углерода, водорода, кислорода, серы и золы. Исследованные образцы имеют различное содержание указанных веществ, и графитация их идет по-разному. Авторы отмечают, что атомы кислорода, азота и серы являются наиболее прочно удерживаемыми гетероатомами, причем сера остается даже после обработки при температурах выше 2273°K . Однако главное заключается не в том, какое количество гетероатомов осталось в материале после термообработки (хотя в случае получения особо чистых углеродистых материалов этот вопрос тоже очень важен), а в том, какое влияние они оказали на кинетику обра-

зования и тип структуры в самом процессе обработки.

Нода и Инагаки [98] нашли, что графитообразование смещается в сторону более высоких температур при понижении давления в газовой среде. В дальнейшем [99], выясняя роль газовой фазы в графитации углерода, они нашли, что степень графитации зависит от состава газовой фазы во время термообработки. Присутствие кислорода в газовой фазе вызывает ускорение процесса графитации. Аналогичное влияние, хотя и в меньшей степени, оказывает углекислый газ. Влияние азота и аргона на графитацию не обнаружено.

На процесс графитообразования влияет присутствие водорода в газовой среде, который обнаруживается даже после высокотемпературной графитации [12, 83, 100]. Это влияние, по-видимому, более значительное при температурах прокалики и обжига, когда интенсивно идут реакции дегидрирования.

Из вышеизложенного следует, что, проводя графитацию в задаваемой и контролируемой газовой среде, можно не только получать графит высокой чистоты, но и активно влиять на характер формирующейся структуры.

Индивидуальные особенности углеродистых материалов. С точки зрения графитируемости различные углеродистые материалы обладают разными потенциальными возможностями. Исходные вещества и условия получения оказывают определяющее влияние на формирование структуры углеродистых ма-

териалов. Потенциальные возможности обуславливаются особенностями сформированной структуры. Последующая перестройка структуры углеродистого материала, происходящая при его высокотемпературной обработке, всегда идет с учетом этих особенностей уже имеющейся структуры. Сахарный уголь, каменные угли, богатые кислородом, пиролизный кокс из хлористого поливинилидена не графитируются даже при 3273°K [101, 102]. Указанные материалы обладают значительной тонкой пористостью и жесткой структурой. Последняя обусловлена большим количеством сильных боковых связей, соединяющих отдельные несовершенные пакеты углеродных сеток. Франклин [102, 103], Касаточкин и Финкельштейн [77, 104] установили, что материалы с такой структурой способны лишь к гетерогенной графитации. Однако не исключена возможность, что неграфитирующиеся материалы при одновременном воздействии температуры и давления будут способны к гомогенной графитации.

В дальнейшем рассматриваются в основном графитирующиеся углеродистые материалы. Отметим, однако, что и у таких материалов потенциальные возможности могут быть изменены в ту или иную сторону предварительной механической и термической обработкой. Известно, что предварительная обработка влияет в дальнейшем на степень графитации, энергию активации процесса, электрическое сопротивление [30, 32].

Давление. Исходя из принципа Ле Шателье—Брауна, можно предсказать, что давление должно способствовать графитообразованию, т. е. проведение графитации под давлением должно смещать процесс формирования структуры в сторону более низких температур обработки. Очевидно, что экспериментальная проверка таких предсказаний встречает большие трудности. Тем не менее в последние годы появились экспериментальные исследования, затрагивающие эту проблему.

Нода и Като [31] исследовали графитацию коксов из поливинилхлорида (ПВ-7, ПВ-15, ПВ-20) и образцов из нефтяного кокса, приготовленных со связкой (каменноугольным пеком) и обожженных при 1373°K (НК-11). Графитация проводилась как под пониженным, так и под повышенным давлением. Степень графитации изучалась рентгенографически по уменьшению межплоскостного расстояния и изменению профилей линий на микрофотометрических кривых.

Углеродистый материал ПВ-7 авторы получали карбонизацией поливинилхлорида при 953°K . ПВ-15 изготавливали обработкой ПВ-7 при 1773°K в течение 20 мин под пониженным давлением $13,33 \cdot 10^{-5}$ бар. ПВ-20 изготавливали из ПВ-7 аналогичным образом, но только при температуре 2423°K .

На рис. 11 показана зависимость межплоскостного расстояния от температуры графитации. Кривые 1 и 2 относятся к материалу ПВ-7, графитиро-

ванному под давлением $13,33 \times 10^{-5}$ и 10^4 бар соответственно. Два других материала ПВ-15 и ПВ-20 (кривые 3 и 4 соответственно) графитировались под давлением 10^4 бар. Время выдержки при выбранной температуре графитации во всех случаях составляло 3 мин.

Вид кривых показывает, что влияние давления значительнее

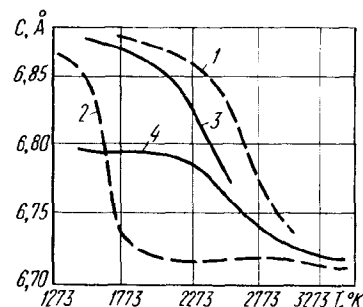


Рис. 11. Зависимость параметра c от температуры графитации материала ПВ при различных давлениях

в том случае, когда образец не был предварительно обработан при высоких температурах. Из кривых 3 и 4 следует, что температура, с которой обнаруживается уменьшение параметра c , равна приблизительно температуре, при которой был приготовлен образец.

На рис. 12 приведены кривые, полученные при исследовании НК-11. Кривая 3 получена для давления $13,33 \times 10^{-5}$ бар, а кривая 1 — для давления 10^4 бар. Здесь для сравнения приведена также кривая 2 из предыдущего рисунка. Время обработки материала при определенной температуре составляло 3 мин.

Графитация под давлением приводит к быстрому падению c у образца НК-11. Ход кривой 1 показывает, что оно наблюдается в области 1773°K . Образцам, обработанным при

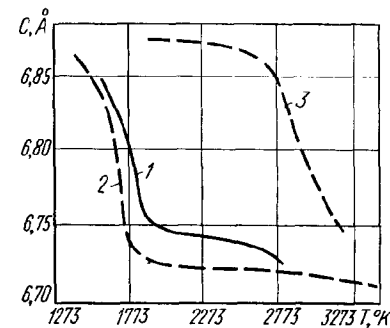


Рис. 12. Зависимость параметра c от температуры графитации образцов на основе нефтяного кокса при различных давлениях

1873°K , соответствует значение $6,75 \text{ Å}$, что несколько больше, чем у образцов ПВ-7, обработанных в тех же условиях.

Авторы разделили максимум (002) на микрофотометрической кривой на два компонента, которым соответствовали углы $26,0^\circ$ и $26,5^\circ$. Предполагая, что исследованные образцы представляют собой смесь двух структур (турбостратной с $c = 6,85 \text{ Å}$ и графитовой с $c = 6,72 \text{ Å}$), они вычислили процентное содержание графита в образцах. Оно было грубо оценено по отношению площади отдельного компонента ко всей площади на микрофотометрической кривой.

Зависимость степени графитации, определенной вышеуказанным образом, от температуры обработки материала ПВ-7

при давлении 10^4 бар показана на рис. 13. Кривая 1 относится к образцам, обработанным в течение 3 мин, а кривая 2 получена для образцов с 20-мин выдержкой при фиксированной температуре. Степень графитации увеличивается с повышением температуры обработки и времени выдержки.

Прикладываемое внешнее давление, по мнению авторов, вызывает при высоких температурах крип углеродистых материалов и тем самым способствует их графитации. Причем скорость крипа растет с повышением температуры. Более интенсивное уменьшение межплоскостного расстояния у мате-

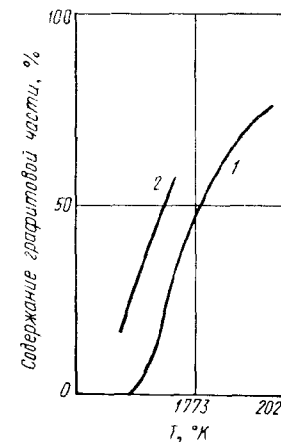


Рис. 13. Зависимость относительного содержания структуры графита в образце ПВ-7 от температуры обработки под высоким давлением

риалов ПВ-7 и НК-11 по сравнению с материалами ПВ-15 и ПВ-20 объясняется тем, что в двух последних материалах во время их получения прошли процессы дегидрогенизации, и

Плотность и пористость прессованных тел после обработки при разных температурах

Температура, °К	Плотность, г/см ³			Пористость, %		
	пиролизный кокс	крекинг-вый кокс	пековый кокс	пиролизный кокс	крекинг-вый кокс	пековый кокс
1273	2,06	2,08	1,97	31,1	31,2	28,5
1473	2,07	2,09	1,99	31,4	30,0	29,5
1673	2,10	2,12	2,05	30,0	30,6	29,3
1873	2,12	2,15	2,07	31,7	31,2	29,5
2073	2,14	2,15	2,07	31,2	35,8	31,5
2273	2,15	2,16	2,09	33,7	33,1	32,5
2473	2,16	2,17	2,10	32,3	35,3	34,3
2673	2,19	2,19	2,11	30,5	—	31,4
2873	2,20	2,20	2,19	—	—	—

они стали более стабильными. Структура первых двух материалов оказывается более подвижной и подверженной крипу. Таким образом, проделанные опыты показывают, что термическая обработка под давлением в 10⁴ бар снижает температуру графитации материалов ПВ-7 и НК-11 приблизительно на 1000° [105—107].

Заключение. Ограничиваясь рассмотрением перечисленных факторов, отметим, что они не являются единственными. Не обсуждено, например, ориентирующее влияние полей (электрического, магнитного, ультразвукового) на рост кристаллитов при графитации. В этом направлении проведено исследование Дигонским и Крыловым, которые изучали влияние электромагнитного поля графитировочной печи на направленный рост кристаллитов графита в твердой фазе [108].

3. ФОРМИРОВАНИЕ ПЛОТНОСТИ И ПОРИСТОСТИ УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Плотность является ценным показателем, характеризующим не только состав материала, но и особенности его структуры. По изменениям плотности углеродистых материалов, подвергаемых термической обработке, часто судят о прошедших структурных изменениях в них.

На практике различают обычно истинную и объемную плотности. Первую из них (D_и) определяют пикнометрическим способом. Естественно, что при использовании разных насыща-

ющих жидкостей и углеродистых порошков с разной величиной зерен, получают разные значения истинной плотности. Глубокие многосторонние исследования в этом направлении проведены Красюковым с сотрудниками и другими исследователями [5, 10, 109].

Определяя объем и массу тела, вычисляют объемную плотность (D_к). Иногда указанную характеристику находят по ослаблению рентгеновских лучей после прохождения их через пластинку из исследуемого материала [110].

Пористость углеграфитовых материалов вычисляют по известной формуле

$$П = \frac{D_{и} - D_{к}}{D_{и}} 100 \%$$

Существуют другие методы нахождения пористости, например, микроскопический¹, рентгенографический [111], метод ртутной порометрии [110]. Последний метод не требует дорогостоящей аппаратуры и позволяет обнаруживать не только макропоры, но и поры молекулярных размеров.

В табл. 6 приведены данные по изменению плотности (D_и) и пористости монолитных образцов, приготовленных на основе трех коксов со связующим (каменноугольным пеком), после термической обработки при различных температурах [68].

Наибольшее изменение плотности наблюдается в интервале 1273—1673° К. В дальнейшем плотность монолитов остается

почти неизменной, и только при температурах обработки выше 2473° К она снова начинает возрастать. Значительное изменение D_и наблюдается у образцов из пекового кокса.

Интересны колебания пористости образцов в зависимости от температуры обработки. В области 1673° К наблюдается минимум пористости, после чего пористость возрастает и достигает максимума при температуре около 2300° К. Дальнейшее повышение температуры обработки приводит к уменьшению пористости.

При исследовании плотности графитируемых порошков оказалось, что предкристаллизационная стадия графитации в этом случае выявляется ярче. Если плотность монолитов почти не меняется на этой стадии (см. табл. 6), то плотность порошков уменьшается и достигает минимума при температуре обработки около 2300° К. Такие результаты получены Красюковым [10], Касаточкиным и Финкельштейном [104].

На рис. 14 показана зависимость истинной плотности графитирующихся углеродистых материалов от температуры обработки [10]. Порошки коксов

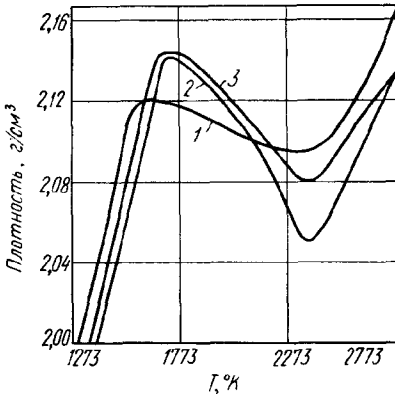


Рис. 14. Зависимость истинной плотности коксов от температуры обработки

были получены из крекинг-остатков грозненской малосернистой 1 и туймазинской 2 нефтей, а также из смол пиролиза 3.

Объемная плотность, г/см³, графитированных изделий за-

¹ Ощепкова Н. В. Диссертация. Челябинск, 1966.

висит от технологии их получения [112]:

Электроды	1,55—1,90
Блоки	1,55—1,75
Реакторный графит:	
из центра печи	1,65—1,72
из углов печи	1,61—1,65

Приведенные результаты хорошо подтверждают выводы автора о трех стадиях процесса графитации [66].

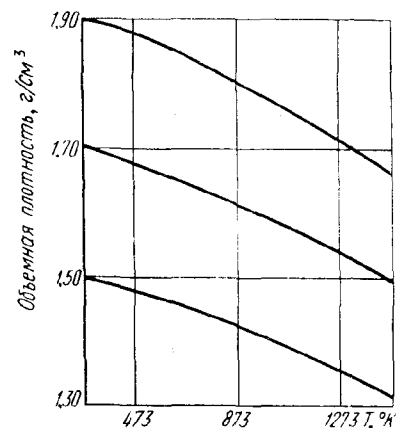


Рис. 15. Зависимость объемной плотности различных сортов графита от температуры

Объемная плотность более 1,55 г/см³ может быть получена пропиткой графита каменноугольным пеком или смолой.

На рис. 15 графически изображена температурная зависимость объемной плотности различных сортов графита [112].

4. СТРУКТУРНАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ КОКСОВ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА КАЧЕСТВО УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

В одной из ранних работ Габинский, Крым и Трейгерман [113] указали на «неоднород-

ность вещества кокса». Они считали, что органическая масса кокса состоит из различных по своим физико-химическим свойствам компонентов. Впоследствии Ощепкова обнаружила в коксах, используемых в производстве углеграфитовых материалов, две ярко выраженные составляющие — точечную и волокнистую [16, 17, 114]. Васютинский и Рысьева [15] назвали эти составляющие соответственно сферолитовой и струйчатой.

Структурная составляющая точечного строения кокса находится в виде включений (гранул) неправильной, реже округлой формы. Средний размер их различен у коксов разных нефтеперерабатывающих заводов. В пиролизном коксе Горьковского НПЗ средний размер их достигает 2,6 мм при максимальном размере 10 мм. В крекинговом коксе Грозненского НПЗ гранулы имеют размеры около 0,7 мм. Характерной особенностью участков точечного строения является наличие в них пор округлой формы. Во многих случаях на поверхности таких пор имеются зоны крупноволокнистой структуры. По периметру крупных гранул точечного строения образуются трещины, которые ослабляют связь гранул в куске кокса.

Волокнистая составляющая образует прослойки толщиной до 3—4 мм плотного строения в сырых коксах и большой трещиноватости в прокаленных. Трещины ориентированы вдоль волокон. В тонких междупоровых прослойках волокнистого строения наблюдается расщеп-

ление материала на отдельные волокна толщиной до 40 мкм.

Описанная структурная неоднородность характерна также и для пековых коксов. В пековых коксах, в отличие от нефтяных, точечная составляющая не находится в виде отдельных гранул.

С целью изучения физико-химических свойств отдельных составляющих пиролизный кокс Моснефтегаза был разделен на две составляющие. Результаты физико-химических исследований указанных составляющих помещены в табл. 7.

Микротвердость измерялась на приборе ПМТ-3 при нагруз-

ке 20 Г. Время опускания индентора 10 сек, выдержка составляла также 10 сек.

Для термически обработанных коксов характерно значительное различие в плотности структурных составляющих. Более низкая плотность точечной структуры по сравнению с волокнистой объясняется как различиями в пористой структуре материала, так и специфической их молекулярного строения. В точечной структуре преобладают замкнутые поры, недоступные для пикнометрической жидкости. При измельчении проб, когда происходит вскрытие пор, различия в плот-

Таблица 7

Физико-химические показатели структурных составляющих пиролизного кокса

Метод исследования	Вид обработки материала	Характер структуры	
		точечная	волокнистая
Плотность, г/см³	Сырой	1,38—1,40	1,38—1,40
	Прокаленный	2,03	2,12
	Графитированный	2,16	2,23
Выход летучих, %	Сырой	3,37	2,90
	Прокаленный	93,1	94,9
	Графитированный	96,5	96,7
Содержание углерода, %	Сырой	98,4	99,4
	Прокаленный	3,12	3,35
	Графитированный	—	0,42
Содержание водорода	Сырой	0,30	0,35
	Прокаленный	42	25
	Графитированный	220	150
Микротвердость, кг/мм²	Сырой	30	12
	Прокаленный	32	25
	Графитированный	—	—
Коэффициент прочности частиц (к. п. ч.), %	Сырой	8	5
	Прокаленный	6,7	14
	Графитированный	0,32	0,17
Коэффициент релаксации, %	Сырой	—	—
	Прокаленный	—	—
Коэффициент обратного расширения, %	Сырой	—	—
	Прокаленный	—	—
Реакционная способность, %	Сырой	—	—
	Прокаленный	—	—
Адсорбционная способность, %	Сырой	—	—
	Прокаленный	—	—

ностях составляющих должно уменьшаться. Для проверки этого предположения проводилось определение плотности порошков исследуемых структур с разной величиной зерна. Полученные результаты подтвердили высказанное предположение.

Из приведенных в табл. 8 данных видно, что плотность точечной структуры действительно увеличивается с уменьшением величины зерна.

Таблица 8

Плотности кокса точечной и волокнистой структуры различной степени измельчения

Фракция, мм	Плотность, г/см ³ , структуры	
	точечной	волокнистой
1—0,5	2,02	2,03
0,5—0,25	2,03	2,11
0,25—0,16	2,03	2,11
0,16—0,071	2,04	2,11
0,071—0,0	2,06	2,11

Исследования показали, что плотность коксов является аддитивной величиной, зависящей от содержания и плотности отдельных структурных составляющих.

Влияние структурной неоднородности сырьевых материалов на качество искусственного графита изучалось на лабораторных образцах, шихту при изготовлении которых обогащали определенным видом структурной составляющей. Обогащенная шихта содержала 90—95% определенной составляющей. В качестве контрольного материала служила партия, изготовленная из промышленной необогащенной шихты. Рецепт и обработка партий были одинаковыми. Прессование всех партий производилось горячим способом в закрытую матрицу до плотности 1,77—1,80 г/см³.

Результаты исследований полученного искусственного графита представлены в табл. 9.

Таблица 9

Свойства искусственного графита, изготовленного на обогащенных шихтах

Показатели	Структура		Контрольная партия из обычной промышленной шихты
	точечная	волокнистая	
Плотность, г/см ³	2,22	2,23	2,23
Механическая прочность на сжатие, 10 ⁴ кг/м ²	110	120	88
Разрушаемость, %	15,3	8,6	14,9
Окисляемость, %	12,0	7,5	12,4
Осыпаемость, %	3,4	1,2	2,7
Коэффициент линейного расширения, 1/град	6,28	5,31	5,85

Из таблицы видно, что искусственный графит, наполнителем при получении которого служили зерна кокса волокнистой структуры, имеет в 2—2,5 раза меньшую осыпаемость по сравнению с контрольной партией и партией, изготовленной из кокса точечной структуры. Окисляемость и разрушаемость также соответственно на 40—50% меньше у этой партии графитированных образцов по сравнению с двумя другими.

5. О ДЕФЕКТАХ МИКРОСТРОЕНИЯ ИСКУССТВЕННОГО ГРАФИТА

Физико-химические свойства искусственного графита в значительной степени определяются микроструктурой материала — конфигурацией и распределением объемов пор по размерам, характером строения основного тела, равномерностью распределения компонентов.

Микростроение углеграфитовых материалов регулируется гранулометрическим составом сухой части шихты и количеством связующего, условиями смешения и прессования, режимом термической обработки.

Автор с сотрудниками [41] провели микроскопические исследования мелко- и среднезернистого графита горячего прессования с целью выявления дефектов микростроения и их влияния на основные физико-химические показатели материала.

При анализе структуры зеленых образцов выявлены следующие характерные особенности микростроения: крайне

неравномерное распределение пор и зерен наполнителя менее 50 мкм, наличие крупных сгустков массы с круговой ориентацией частиц (рис. 16, а). Как видно из снимка, вокруг крупных (более 0,1 мм) зерен располагаются мелкие зерна (30—50 мкм). Последние ориентируются в основном параллельно поверхности крупного зерна, создавая таким образом плотный конгломерат мелочи с полным отсутствием зерен промежуточных фракций. Под конгломератом подразумевается плотное структурное образование круглой формы, состоящее из крупного зерна и расположенной вокруг него мелочи с характерной круговой ориентацией. Размеры таких конгломератов превышают среднюю величину зерен наполнителя в 20—30 раз. На микрофотографии заметно, что зерна размещаются в виде концентрических окружностей. По этому признаку такие дефекты легко отличить от ориентации зерен наполнителя в процессе прессования.

Между конгломератами расположены рыхлые участки с преобладающим содержанием зерен средних и крупных размеров. Если в конгломерате все зерна связаны пековыми пленками и пористость в них практически отсутствует, то между ними имеется большое количество пор размером до 0,05 мм.

Помимо неравномерного распределения зерен наполнителя, наблюдается большое различие в средней толщине пековых прослоек. Во внешних областях

конгломерата ширина прослоек связующего в несколько раз больше, чем во внутренних. Это подтверждается данными измерения толщины прослоек от края конгломерата до его центра. Такие данные для пяти

рис. 16, б и в. На крупнозернистых участках с относительно широкими пековыми прослойками при термообработке образуется большое количество пор, что приводит к значительной рыхлости материала между кон-

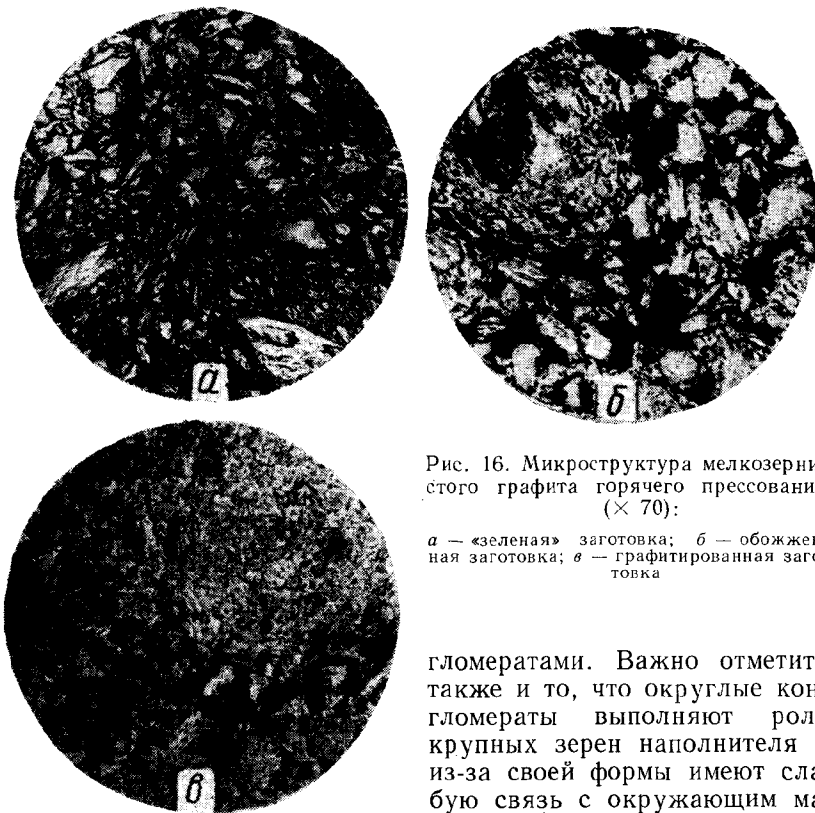


Рис. 16. Микроструктура мелкозернистого графита горячего прессования ($\times 70$):

а — «зеленая» заготовка; б — обожженная заготовка; в — графитированная заготовка

произвольно выбранных крупных конгломератов приведены на рис. 17.

В термически обработанном материале полностью сохраняются дефекты микростроения, образовавшиеся при смешении. Структура типичных участков в обожженных и графитированных образцах представлена на

гломератами. Важно отметить также и то, что округлые конгломераты выполняют роль крупных зерен наполнителя и из-за своей формы имеют слабую связь с окружающим материалом. Разрушение материала с подобными дефектами происходит по рыхлым участкам между конгломератами. Разрушение последних практически не наблюдается. Эти же причины обуславливают большую осыпаемость материала при термическом окислении.

В качестве количественной характеристики неоднородности

структуры рассматриваемых материалов была выбрана суммарная площадь конгломератов на 100 мм^2 шлифа. Расчеты показали, что площадь конгломе-

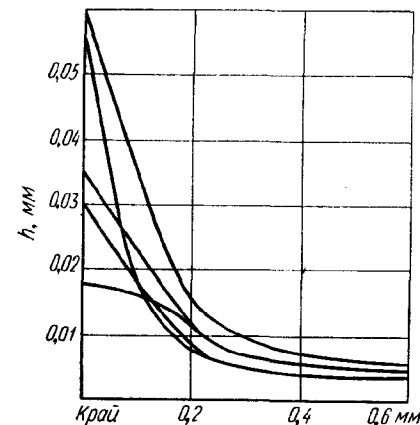


Рис. 17. Изменение средней толщины пековой прослойки h с расстоянием от края сгустка до центра

ратов может занимать 30% от площади поверхности шлифа. Замеченное уменьшение суммарной площади конгломератов в обожженных образцах объ-

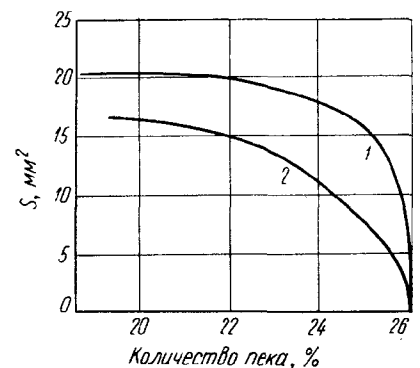


Рис. 18. Зависимость суммарной площади сгустков в плоскости шлифа от содержания связующего для исследуемого наполнителя

ясняется уплотнением материала в результате усадочных явлений.

Увеличение содержания связующего от 20 до 26% приводит к более равномерному распределению зерен кокса, к исчезновению конгломератов и выравниванию микроструктуры материала. Зависимость суммарной площади конгломератов в плоскости шлифа от содержания связующего представлена на рис. 18 для зеленых (1) и обожженных (2) образцов. При изменении гранулометрического состава сухой части шихты и смачивающей способности связующего наклон кривых будет, естественно, несколько иным, но общая закономерность — уменьшение суммарной площади конгломератов с увеличением содержания связующего — сохраняется.

Сравнение физико-химических показателей материала равномерной структуры и материала с конгломератами показало следующее:

1. Объемная плотность материала практически не зависит от наличия дефектов микростроения и составляет $1,6—1,7 \text{ г/см}^3$.

2. Предел прочности на сжатие материала равномерной структуры на 25—30% выше, чем материала с конгломератами (соответственно $350 \cdot 10^4$ и $475 \cdot 10^4 \text{ кг/м}^2$).

3. Окисляемость при 700°C в течение 2 ч материала равномерной структуры в 3,5 раза, а разрушаемость в 4 раза ниже, чем материала с конгломератами.

Неоднородности могут возникнуть и в качественных однородных заготовках в процессе их обжига. Возникающие дефекты формы заготовок, естественно, усиливают неоднородность микроструктуры обож-

женных заготовок. Результаты исследования некоторых факторов, вызывающих неоднородность графитированных электродов, описаны в литературе [53, 115].

ЛИТЕРАТУРА

1. Веселовский В. С. Технология искусственного графита. М.—Л., ОНТИ, 1940.
2. Крылов В. Н. Производство угольных и графитированных электродов. Л.—М. ГОНТИ, 1939.
3. Чалых Е. Ф. Технология углеграфитовых материалов, Металлургиздат, 1963.
4. Фиалков А. С. Формирование структуры и свойств углеграфитовых материалов. Изд-во «Металлургия», 1965.
5. Веселовский В. С. Угольные и графитные конструкционные материалы. Изд-во «Наука», 1966.
6. Вяткин С. Е. и др. Ядерный графит. Атомиздат, 1967.
7. Касаточкин В. И. В сб. «Структурная химия углерода и углей». Изд-во «Наука», 1969, с. 7.
8. Сюняев З. И. Облагораживание и применение нефтяного кокса, Изд-во «Химия», 1966.
9. Сухоруков И. Ф. Производство и потребление нефтяного кокса. Челябинск. Изд. ГОСНИИ-ЭП, 1970.
10. Красюков А. Ф. Нефтяной кокс. Изд-во «Химия», 1966.
11. Степаненко М. А. и др. Производство пекового кокса. Харьков, Metallurgizdat, 1961.
12. Степаненко М. А. и др. Кокс и химия, 1958, № 2, с. 31.
13. Степаненко М. А., Матусьяк Н. И. Кокс и химия, 1960, № 6, с. 28.
14. Ощепкова Н. В. и др. Нефтепереработка и нефтехимия, 1965, № 7, с. 31.
15. Васютинский Н. А., Рысьева Ю. Н. Кокс и химия, 1965, № 1, с. 26.
16. Шулепов С. В. и др. В сб. «Физические свойства и структура некоторых органических и неорганических веществ». Челябинск. Изд. Челябинского пединститута, 1966, с. 37.
17. Сухоруков И. Ф. и др. Нефтепереработка и нефтехимия, 1966, № 5, с. 12.
18. Круглов Ф. В. и др. Материалы Конференции по итогам научно-исследовательской работы в 1961—1962 учебном году. Челябинск. Изд. Челябинского пединститута, 1962, с. 9.
19. Сб. «Вопросы физики твердого тела», вып. 2. Челябинск. Изд. Челябинского пединститута, 1969, с. 44, 22, 5, 18, 39.
20. Шулепов С. В. и др. Цветные металлы, 1968, № 6, с. 62.
21. Шуваев Э. А. и др. Кокс и химия, 1970, № 9, с. 25.
22. Рысс М. А. и др. Сталь, 1965, № 5, с. 423.
23. Фриш М. А. и др. Цветные металлы, 1964, № 4, с. 84.
24. Смирнова А. С. и др. Цветные металлы, 1965, № 11, с. 90.
25. Дмитриева Г. В. и др. Цветные металлы, 1966, № 2, с. 59.
26. Сухоруков И. Ф. и др. Цветные металлы, 1965, № 3, с. 65.
27. Бабенко Э. М. и др. В сб. «Исследование свойств и разработка способов получения сырья для электродной промышленности», Изд. института «Цветметинформация», 1968, с. 37.
28. Риц, Сасман. В сб. «Графит как высокотемпературный материал». Изд-во «Мир», 1964, с. 255.
29. Price M. S. T., Yeats F. W. Indust. Carbon a. Graphite, L. 1958, p. 111.
30. Okada J., Ikegawa T. J. Appl. Phys., 1952, v. 23, № 11, p. 1282.
31. Noda T., Kato H. Carbon, 1965, v. 3, № 3, p. 289.
32. Noda T. a. o. Carbon, 1965, v. 3, № 3, p. 335.
33. Ангелевич М. М. Легкие металлы, 1937, № 9, с. 117.
34. Угольные и графитовые электроды для электропечей и электролизеров. (Систематическое собрание патентов. Сост. Шварцберг М. Б.). Л.—М. 1938.
35. Сухоруков И. Ф. Цветная металлургия, 1963, № 22, с. 93.
36. Jeitner F. u. a. Berichte d. Deutschen Keram. Gesellschaft, 1964, Bd 41, № 2, S. 135.
37. Сухоруков И. Ф. О техническом развитии производства углеграфитовых материалов и изделий. Изд. института «Цветметинформация», 1968.
38. Morelli W., Rusinko F. Chemical Engineering, 1963, v. 70, № 26, p. 69.
39. Сб. «Конструкционные материалы на основе графита», вып. 2. Изд-во «Металлургия», 1966, с. 5, 17.
40. Ощепкова Н. В. и др. Цветные металлы, 1963, № 12, с. 51.
41. Шулепов С. В. и др. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1965, т. 1, № 7, с. 1005.
42. Фриш М. А. и др. Цветные металлы, 1963, № 9, с. 54.
43. Васоп G. E. J. Appl. Chem., 1956, v. 6, № 11, p. 477.
44. Шулепов С. В. и др. Заводская лаборатория, 1963, № 5, с. 624.
45. Смирнова Э. А. Изв. вузов. Физика, 1969, № 8, с. 52.
46. Фиалков А. С. и др. ДАН СССР, 1966, т. 166, № 1, с. 77.
47. Атманский А. И. и др. Цветные металлы, 1966, № 9, с. 69.
48. Банников Г. К. Цветные металлы, 1938, № 6, с. 74.
49. Соседов В. П. и др. Цветные металлы, 1962, № 7, с. 54.
50. Фриш М. А. и др. ЖПХ, 1965, т. 38, № 3, с. 537.
51. Сухоруков И. Ф. и др. Цветная металлургия, 1965, № 20, с. 51.
52. Атманский А. И. и др. Цветные металлы, 1966, № 3, с. 52.
53. Сб. «Вопросы физики твердого тела». Челябинск. Изд. Челябинского пединститута, 1966, с. 84, 46, 61.
54. Белов С. И. и др. В сб. «Конструкционные материалы на основе графита», вып. 2. Изд-во «Металлургия», 1966, с. 26.
55. Вальдман М. М. и др. Химия твердого топлива, 1968, № 3, с. 92.
56. Розенман И. М. и др. Труды МХТИ им. Менделеева, 1963, с. 25.
57. Куров В. В. и др. Цветные металлы, 1966, № 8, с. 70.
58. Фиалков А. С. и др. ЖПХ, 1960, т. 33, № 4, с. 572.
59. Смирнов В. К., Вовшина Е. С. Пропитанный графит и его применение в химической промышленности. Госхимиздат, 1959.
60. Сухоруков И. Ф. и др. Сталь, 1966, № 3, с. 233.
61. Arndt K., Pollack A. Z. f. anorg. u. all. Chemie, 1931, Bd 201, S. 81.
62. Веселовский В. С., Перцев В. Н. ЖФХ, 1934, т. 5, № 5, с. 557.
63. Божко Н. П. ЖПХ, 1936, т. 9, № 6, с. 1038.
64. Миц Б. В. Цветные металлы, 1939, № 12, с. 92.
65. Миц Б. В. Цветные металлы, 1940, № 4, с. 71.
66. Кунин Н. Ф., Шулепов С. В. ДАН СССР, 1955, т. 104, № 3, с. 401.
67. Шулепов С. В. Ученые записки Челябинского пединститута, 1958, т. 5, вып. 1, с. 181, 171.
68. Шулепов С. В. Ученые записки Челябинского пединститута, 1957, т. 3, вып. 1, с. 327.
69. Шулепов С. В., Пашнин М. И. Изв. вузов, Физика, 1962, № 2.
70. Шулепов С. В., Смирнова Э. А. В сб. тезисов докладов III Всероссийской научной конференции по физике полупроводников и диэлектриков. Краснодар. Изд-во «Советская Кубань», 1963, с. 8.
71. Шулепов С. В. и др. Труды физико-математического факультета Челябинского пединститута, 1964, т. 2, с. 145.
72. Плечев В. Н., Шулепов С. В. Изв. вузов, Физика, 1965, № 5, с. 90.
73. Плечев В. Н., Шулепов С. В. В сб. «Физические свойства и структура некоторых органи-

- ческих и неорганических веществ». Челябинск. Изд. Челябинского пединститута, 1966, с. 46.
74. Крылов В. Н. ЖПХ, 1956, т. 29, № 2, с. 210.
 75. Дигонский В. В., Крылов В. Н. ЖПХ, 1960, т. 33, № 7, с. 1530.
 76. Касаточкин В. И., Каверов А. Т. ДАН СССР, 1957, т. 117, № 5, с. 837.
 77. Касаточкин В. И., Финкельштейн Г. Б. ДАН СССР, 1963, т. 149, № 3, с. 629.
 78. Hauser O. Z. phys. Chem. (DDR), 1958, Bd 209, № 5—6, S. 335.
 79. Hauser O. Z. phys. Chem. (DDR), 1959, Bd 210, № 3—4, S. 151.
 80. Mrozowski S. Indust. Carbon a. Graphite, L., 1958, S. 7.
 81. Mrozowski S. a. o. Proc. Third. Conf. on Carbon, 1957, p. 211.
 82. Мрозовский С. В. сб. «Кинетика высокотемпературных процессов». Изд-во «Металлургия», 1965, с. 384.
 83. Крылов В. Н., Вильк Д. И. Углеродные материалы и их применение в химической промышленности. М.—Л., Изд-во «Химия», 1965.
 84. Шулепов С. В. и др. В сб. «Исследования свойств и разработка способов получения сырья для электродной промышленности». Изд. института «Цветметинформация», 1968, с. 66.
 85. Шулепов С. В., Ярмокина Н. М. В сб. «Вопросы графитации углеродистых материалов», ч. 1. Изд. института «Цветметинформация», 1968, с. 17.
 86. Электродные изделия. Каталог-справочник. Изд. ГОСНИИЭП, 1969.
 87. Конструкционные материалы и изделия на основе углерода. Каталог-справочник. Изд-во «Металлургия», 1970.
 88. Конструкционные углеродные материалы в цветной металлургии. Каталог-справочник. Изд. института «Цветметинформация», 1970.
 89. Касаточкин В. И. Изв. АН СССР, ОТН, 1951, № 9, с. 1321.
 90. Vason G. E. Acta Cryst., 1951, v. 4, № 6, p. 558.
 91. Касаточкин В. И., Каверов А. Т. ДАН СССР, 1958, т. 120, № 5, с. 1007.
 92. Касаточкин В. И. и др. ДАН СССР, 1960, т. 135, № 1, с. 121.
 93. Fair F. V., Collins F. M. Proc. Fifth Conf. on Carbon, 1962, v. 1, p. 503.
 94. Mizushima S. Proc. Fifth Conf. on Carbon, 1963, v. 2, p. 439.
 95. Fischbach D. B. Nature, 1963, v. 200, № 4913, p. 1281.
 96. Pascault A. e. a. Compt. rend., 1965, v. 260, № 19, p. 4999.
 97. Millet J. e. a. J. Chim. Physiq. et Physico-Chimie Biologique, 1963, v. 60, № 4, p. 553.
 98. Noda T., Inagaki M. Nature, 1962, v. 196, № 4856, p. 772.
 99. Noda T., Inagaki M. Carbon, 1964, v. 2, № 2, p. 127.
 100. Gulbrausen E. A., a. o. J. of electrochemical society, 1965, v. 112, № 1, p. 49.
 101. Maire J. Compt. rend., 1961, v. 232, № 1, p. 61.
 102. Franklin R. E. Compt. rend., 1951, v. 232, № 3, p. 232.
 103. Franklin R. E. Nature, 1956, v. 177, № 4501, p. 239.
 104. Касаточкин В. И., Финкельштейн Г. Б. В сб. «Химическая переработка топлива». Изд-во «Наука», 1965, с. 264.
 105. Noda T., Inagaki M. Nature, 1962, v. 196, № 4856, p. 772.
 106. Noda T., Inagaki M. Carbon, 1964, v. 2, № 2, p. 127.
 107. Noda T. Carbon, 1968, v. 6, p. 125—133.
 108. Дигонский В. В., Крылов В. Н. ЖПХ, 1960, т. 33, № 7, с. 1530.
 109. Горпиненко М. С. и др. Нефтепереработка и нефтехимия, 1965, № 9, с. 38.
 110. Сб. «Конструкционные углеродные материалы», изд. 1. Изд-во «Металлургия», 1964, с. 291, 224.
 111. Лукин Б. В., Нагорный В. Г. Заводская лаборатория, 1957, № 12, с. 1458.
 112. Слай Д. В. в кн. «Ядерные реакторы», т. 3, ИЛ, 1956, с. 108.
 113. Габинский Я. О. и др. Химия твердого топлива, 1935, т. 4, № 10, с. 913.
 114. Шулепов С. В. и др. Химия твердого топлива, 1968, № 6, с. 152.
 115. Ульянов В. И. и др. В сб. «Экономика и производство углеродных изделий», вып. 1. Челябинск, ГОСНИИЭП. 1969, с. 83.

Механические свойства углеродистых материалов

1. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Прочностные и упругие свойства углеродистых материалов зависят от механических свойств исходного сырья и формируются на всех стадиях промышленного производства. Знание упругих свойств углеродистых материалов важно как с прикладной, так и с научной точек зрения. Экспериментальные данные об упругих свойствах необходимы для конструктивных расчетов в связи с использованием углеродистых изделий и изделий на основе графита в различных областях промышленности.

Упругие свойства изотропных тел можно описать двумя величинами — модулем Юнга и модулем сдвига. Пользуясь известным соотношением между этими модулями, подсчитывают коэффициент Пуассона. Однако для анизотропных монокристаллических тел число упругих постоянных значительно больше. Оно определяется из соотношений между деформациями и напряжениями в монокристалле. Деформации и напряжения в монокристаллах описываются тензорами второго ранга. Рассмотрим кратко тензор деформации и тензор напряжения и связь между ними, установленную Гуком.

Тензор деформации. Под действием приложенных сил моно-

кристалл деформируется, т. е. изменяет свою форму и объем. В этом проявляется реакция кристалла на внешнее воздействие. Естественно, что эта реакция по разным направлениям монокристаллического образца будет различна. Это обстоятельство обусловлено различием сил связи между атомами в кристалле по разным направлениям. Таким образом, ответная реакция кристалла на действие приложенных сил не только согласуется с этим действием, но в ней проявляются особенности симметрии самого кристалла.

Деформация кристалла описывается тензором деформации $\{\varepsilon_{ij}\}$, который в развернутом виде имеет вид

$$\{\varepsilon_{ij}\} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}, \quad (IV-1)$$

где ε_{ij} при $i = j$ (диагональные компоненты тензора) описывают деформации растяжения, а другие компоненты тензора деформации ($i \neq j$) описывают деформации сдвига.

Учитывая симметричность тензора деформации, можно записать, что $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$ [1, 2]. Следовательно, число независимых компонентов тензора благодаря его симметричности уменьшится с девяти до шести.

Тензор напряжений. В деформированном кристалле отдель-

ные его части выведены из состояния равновесия с другими частями. В результате этого в кристаллическом образце возникают силы, стремящиеся противодействовать приложенным силам и вернуть все части кристалла в состояние равновесия друг с другом. Эти возникающие напряжения описываются также тензором второго ранга — тензором напряжений [1, 2].

В развернутом виде тензор напряжений $[\sigma_{ij}]$ можно представить как

$$[\sigma_{ij}] = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix}, \quad (IV-2)$$

где диагональные ($i = j$) компоненты тензора напряжений представляют собой нормальные напряжения, а остальные компоненты ($i \neq j$) представляют собой сдвиговые или касательные напряжения.

Тензор напряжений $[\sigma_{ij}]$ симметричен, следовательно, $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$. Благодаря этому число независимых компонентов тензора напряжений уменьшается также с девяти до шести.

Закон Гука. Для малых деформаций установлено, что тензор деформации является линейной функцией тензора напряжений. Эту связь между двумя тензорами второго ранга выражает закон Гука, который гласит, что деформация упругого тела пропорциональна приложенным к нему силам.

В тензорной записи закон Гука можно представить следующими выражениями [2]:

$$e_{ij} = s_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (IV-3)$$

или

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} e_{kl}. \quad (IV-4)$$

Наборы коэффициентов s_{ijkl} или c_{ijkl} , связывающих два тензора второго ранга $[e_{ij}]$ и $[\sigma_{kl}]$, образуют тензоры четвертого ранга, содержащие по 81 компоненту.

Однако число независимых компонентов каждого тензора уменьшится с 81 до 36, если учесть, что некоторые из компонентов должны быть равны друг другу. Например, $s_{ijkl} = s_{jikl}$ и $s_{ijkl} = s_{ijlk}$ [2]. Аналогичные равенства можно написать и для компонентов тензора $[c_{ijkl}]$.

Величины s_{ijkl} и c_{ijkl} называются константами упругости и модулями упругости соответственно¹.

В матричных обозначениях закон Гука может быть записан более компактно:

$$e_i = s_{ij} \sigma_j \quad \text{или} \quad \sigma_i = c_{ij} e_j. \quad (IV-5)$$

В этой записи использована симметричность компонентов s_{ijkl} и c_{ijkl} по первым двум и последним двум индексам. Замена индексов произведена по следующей схеме [2]:

Тензорные обозначения								
11	22	33	23	32	31	13	12	21
Матричные обозначения								
1	2	3	4	5	6			

Энергия упругой деформации. Элементарная работа, совершенная компонентами напряжения σ_i , действующими на грани ку-

¹ В настоящее время в отношении этих величин в литературе нет твердо установленной терминологии. Иногда первую из них называют константой упругой податливости, или просто податливостью, а вторую — константой упругой жесткости, или просто жесткостью [2, 3].

ба, вырезанного из кристалла, равна

$$dA = dE = \sigma_i de_i \quad (i = 1, 2, \dots, 6). \quad (IV-6)$$

Подставляя выражение (IV-5) в (IV-6), получим

$$dE = c_{ij} e_j de_i. \quad (IV-7)$$

Интегрируя выражение (IV-7), найдем энергию упругой деформации, отнесенную к единице объема:

$$E = 1/2 c_{ij} e_i e_j \quad (i, j = 1, 2, \dots, 6). \quad (IV-8)$$

Из изложенного следует, что модули упругости c_{ij} являются вторыми производными плотности энергии деформации. В этом легко убедиться, продифференцировав выражение (IV-7) по e_j , тогда

$$c_{ij} = \partial^2 E / \partial e_i \partial e_j. \quad (IV-9)$$

Так как порядок дифференцирования не имеет значения, то можно записать, что

$$\partial^2 E / \partial e_i \partial e_j = \partial^2 E / \partial e_j \partial e_i,$$

т. е. $c_{ij} = c_{ji}$. Следовательно, установленная симметричность матриц (c_{ij}) и (s_{ij}) приводит к дальнейшему уменьшению числа независимых компонентов тензоров $[c_{ijkl}]$ и $[s_{ijkl}]$. Из 36 компонентов тензора остаются независимыми только 21.

Из вторых производных плотности энергии упругой деформации (IV-9), выражающих физический смысл модулей упругости, непосредственно следует, что последние должны быть структурно чувствительными параметрами, т. е. должны зависеть от состава и совершенства структуры, термоди-

намических условий, в которых находится кристалл.

Число независимых компонентов тензоров. При определении числа независимых компонентов c_{ij} и s_{ij} ранее не учитывалась симметрия конкретных кристаллов. Естественно, что кристаллы, относящиеся к разным кристаллографическим системам, т. е. имеющие разную симметрию, будут характеризоваться различными числами независимых компонентов обобщаемых тензоров.

Число независимых компонентов для каждой кристаллографической системы может быть определено разными методами, например, аналитически или с помощью теории групп.

Кристаллы графита относятся к гексагональной системе. В дальнейшем будем рассматривать лишь эту кристаллическую систему.

Исходя из симметрии гексагональной системы, установлено, что упругие свойства кристаллов, относящихся к этой системе, описываются пятью независимыми параметрами. Такими пятью параметрами являются, например, следующие модули упругости: c_{11} , c_{12} , c_{13} , c_{33} , c_{44} .

Известно также, что для этой системы $c_{22} = c_{11}$, $c_{13} = c_{23}$, $c_{55} = c_{44}$, $c_{66} = 1/2 (c_{11} - c_{12})$, а остальные модули упругости равны нулю.

Аналогичные заключения справедливы и для констант упругости s_{ij} *.

* Постоянная упругости s_{66} является линейной комбинацией постоянных s_{11} и s_{12} , а именно: $s_{66} = 2 (s_{11} - s_{12})$ [2].

Итак, независимые упругие параметры гексагональных кристаллов можно записать в виде следующей матрицы:

$$(c_{ij}) = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{bmatrix} \quad (IV-10)$$

Для нормальных напряжений σ_1 (σ_2) вдоль осей x (y): c_{11} (c_{22}) являются модулями упругости в направлениях x (y); c_{12} (c_{21}) — в направлениях x (y); c_{13} (c_{23}) — в направлении z .

Для нормального напряжения σ_3 вдоль оси z : c_{33} является модулем упругости в направлении z ; c_{31} — в направлении x ; c_{32} — в направлении y .

Модули упругости c_{44} и c_{55} связаны соответственно с касательными напряжениями σ_4 и σ_5 . Модуль упругости c_{66} является линейной комбинацией модулей c_{11} и c_{12} .

Перечисленные выше пять независимых компонентов матрицы (c_{ij}) могут быть представлены в тензорной записи.

Аналогичным образом рассматриваются независимые компоненты тензора $[s_{ijkl}]$.

2. МОДУЛИ

И ПОСТОЯННЫЕ УПРУГОСТИ КРИСТАЛЛОВ ГРАФИТА

Изучая анизотропию теплового расширения монокристаллов графита и их сжимаемость, можно количественно определить параметры, характеризую-

щие упругость графита. Однако качественные оценки некоторых из них можно произвести, если учесть лишь своеобразие связей между атомами углерода в слоистой решетке графита.

В работе [4] автор показал, что силовые константы межслоевых связей и связей внутри слоя, т. е. силы, удерживающие атомы при их смещении от положения равновесия на единицу длины, резко отличаются друг от друга (см. гл. I). Первая константа более чем в 20 раз меньше второй, что обуславливает большую разницу в длинах межслоевых и внутрислоевых связей и их энергии. Следовательно, отсюда можно сделать вывод о том, что постоянная упругая жесткости (модуль упругости) c_{11} будет намного больше, чем постоянная c_{33} . Если говорить о соответствующих постоянных упругой податливости (постоянные упругости), то можно также утверждать, что $s_{11} \ll \ll s_{33}$.

Благодаря различию в силах связи между атомами углерода в разных кристаллографических направлениях слоистой решетки графита, последняя эффективно растягивается в направлении оси c . Одновременно с растяжением решетки происходит боковое сжатие ее в направлениях, перпендикулярных оси c . Боковое сжатие характеризуется постоянной упругой жесткости c_{13} или постоянной упругой податливости s_{13} .

Релей [5], используя экспериментальные результаты по сжимаемости графита, измерен-

ные Бассе [6], получил следующие значения констант упругости, $10^{-13} \text{ см}^2/\text{дин}$, при температуре 291° K : $s_{11} + s_{12} = 1,8$; $s_{13} = -4,3$; $s_{33} = 58,5$.

Большая прочность углерод-углеродных связей внутри слоя графита отражена в малой величине суммы податливостей ($s_{11} + s_{12}$). Повышенное значение податливости s_{33} обусловлено слабыми межслоевыми связями.

Релею не удалось отдельно определить константы s_{11} и s_{12} .

Следует отметить, что Бриджмен [7, 8], Кабалкина и Верещагин [9] получили значения сжимаемости графита почти в 1,5 раза меньше, чем Бассе. Подставляя значения сжимаемости, приведенные в работах [7—9], в расчетные формулы Релея [5], можно найти другие значения констант упругости. Они будут соответственно почти в 1,5 раза меньше, чем приведенные выше. Действительно, если взять для коэффициента сжимаемости среднее значение $26,8 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{дин}$, полученное Бриджменом, то константы упругости будут иметь следующие значения, $10^{-13} \text{ см}^2/\text{дин}$: $s_{11} + s_{12} = 1,04$; $s_{13} = -2,55$; $s_{33} = 34,8$.

Подставляя найденные значения констант упругости в известные соотношения¹ между

¹ Для гексагональной системы Най [2] приводит следующие формулы для перерасчета:

$$\begin{aligned} c_{11} + c_{12} &= s_{33}/s; & c_{13} &= -s_{13}/s; \\ c_{33} &= (s_{11} + s_{12})/s; & c_{44} &= 1/s_{44}; \\ c_{66} &= 1/s_{66}, \end{aligned} \quad (IV-11)$$

где $s = s_{33}(s_{11} + s_{12}) - 2s_{13}^2$.

s_{ij} и c_{ij} , получаем соответствующие значения модулей упругости, $10^{11} \text{ дин}/\text{см}^2$: $c_{11} + c_{12} = 150$; $c_{13} = 11$; $c_{33} = 4,48$.

Боуман и Крамхансл [10], изучая теплоемкость естественного канадского и искусственных графитов при низких температурах, а также используя данные по сжимаемости, дают следующие значения модулей упругости, $10^{11} \text{ дин}/\text{см}^2$: $c_{11} = 113$; $c_{12} = 28,25$; $c_{33} \geq 1,8$; $c_{44} = 0,23$.

Доллинг и Брокхауз [11] провели нейтроноспектроскопические исследования колебаний решетки графита и подсчитали модули упругости c_{33} и c_{44} для совершенного образца пирографита, обладающего характеристиками монокристалла. Они оказались равными, $10^{11} \text{ дин}/\text{см}^2$: $c_{33} = 3,9 \pm 0,4$; $c_{44} = 0,42 \pm 0,2$.

Значительные исследования упругих свойств кристаллов графита провел Спенс [12]. Некоторые данные его работы приведены ниже

c , $10^{11} \text{ дин}/\text{см}^2$:

c_{11}	c_{12}	c_{13}	c_{33}	c_{44}
116	29,0	10,9	4,7	0,23

s , $10^{-14} \text{ см}^2/\text{дин}$:

s_{11}	s_{12}	s_{13}	s_{33}	s_{44}
11,1	-0,46	-24,9	332	4350

Заметим, что еще Коматсу [13, 14] высказал предположение, что модули упругости c_{33} и c_{44} зависят от размера и совершенства кристаллитов в образцах графита. Чтобы получить лучшее согласие теоретической и экспериментальной кривых теплоемкости при низких температурах, Коматсу подбором устанавливает значения

c_{33} и c_{44} для разных образцов графита. При этом условия оказались, что значения указанных модулей упругости тем меньше, чем меньше размер и совершенство кристаллитов в образцах графита (табл. 10).

упорядочивании слоев графита при повышенных температурах обработки, приводит к увеличению модуля сдвига c_{44} , т. е. к уменьшению постоянной упругости.

Т а б л и ц а 10

Модули упругости c_{33} и c_{44} различных образцов графита, 10^{11} дин/см²

Материал	c_{33}	c_{44}	Размер кристаллитов, Å		Примечание	Литература
			L_a	L_c		
Канадский естественный графит	3,56	0,405	—	—	—	[14]
Реакторный графит	—	0,292	—	—	—	[14]
Мадагаскарский естественный графит *	3,56	0,452	> 10 000		Дефектов упаковки мало	[15]
Реакторный графит	3,56	0,312	~ 240		То же	[15]
Графитированная ламповая сажа (SA-25)	2,88	0,0702	90	125	Дефектов упаковки много	[15]
Пиролитический графит	2,03	0,0702	200	265	То же	[15]

* Описание этого и последующих образцов Коматсу воспроизвел из работы [16].

Кэлли [17], исследуя упругие константы поликристаллических углеродистых веществ и графитов, показал, что наблюдаемое увеличение постоянной упругости s_{44} (уменьшение модуля c_{44}) у некоторых образцов графита может быть объяснено наличием дислокаций в кристаллах графита, Бейке и Кэлли [18] отмечают, что дислокации могут увеличить указанную постоянную упругости на целый порядок.

Наоборот, исчезновение дислокаций, происходящее при

3. УПРУГИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ГРАФИТОВ

Упругие свойства графитированных изделий в значительной степени определяются упругими свойствами сырья, идущего на их изготовление, и теми технологическими операциями, которые претерпевают изделия в процессе своего изготовления. Особенно чувствительны физико-механические свойства получаемых изделий к пористости последних. Из-

вестно, однако, что пористость прессованных тел зависит от вида используемого сырья (наполнителя и связующего), гранулометрического состава, условий прессования, обжига и графитации (см. гл. III). В пористости как бы концентрируются влияния многих факторов на свойства поликристаллического графита. Хатчеон и Прайс [19, с. 320], Русинко и Уолкер [19, с. 370], Мрозовский [20] получили зависимости многих физико-механических свойств монолитных углеграфитовых образцов от их пористости¹. Исследования [19, с. 320; 20] показывают, что определенные физико-механические свойства графитированных изделий, в том числе и упругие свойства, закладываются в процессе производства через формирование величины и характера пористости монолитов.

Однако не подлежит сомнению, что формирование заданных упругих свойств прессованных изделий в промышленных условиях должно вестись с учетом упругих свойств кристаллов графита, описанных в предыдущем параграфе. Модули упругости кристаллов графита и зависимость некоторых из них от степени совершенства и величины последних оказывают влияние на макроско-

пические упругие свойства изделий.

Обычно упругость однородных изотропных тел описывается тремя параметрами — модулем Юнга (E), модулем сдвига (N) и коэффициентом Пуассона (ν).

Для изотропного тела в простейшем случае формулу (IV-4), выражающую закон Гука, можно записать в таком виде:

$$\sigma = E\varepsilon, \tau = N\theta, \quad (IV-12)$$

где σ и τ — нормальное и касательное напряжения.

Из формул (IV-12) вытекает смысл модулей Юнга и сдвига: они равны соответствующим напряжениям, если деформации приравнять к единице.

Кроме того, для изотропного тела справедливы соотношения:

$$s_{11} = 1/E, \quad s_{12} = -\nu/E \quad (IV-13)$$

и

$$2(s_{11} - s_{12}) = 1/N, \quad (IV-14)$$

из которых следует

$$N = E/2(1 - \nu).$$

Поликристаллический графит² представляет пористый материал, состоящий из большого количества связанных друг с другом и различно ориентированных кристаллитов.

Симмонс [28] установил, что постоянные упругости поликристаллического монолита можно подсчитать через посто-

¹ Чтобы уменьшить пористость и тем самым улучшить физико-механические и химические свойства углеграфитовых монолитов, последние пропитывают различными веществами (иногда неоднократно) и подвергают снова термической обработке [19, с. 112; 21—23].

² Строго говоря, к поликристаллическим графитам и углям нельзя применять теорию упругости сплошных сред, так как они имеют довольно развитую пористость, т. е. значительные разрывы сплошности. Однако иногда этим обстоятельством пренебрегают или вносят различные поправки на пористость [25—27].

янные упругости кристалла графита по следующей формуле:

$$s_{ij} = a_{ij}s_{11} + b_{ij}s_{12} + c_{ij}s_{13} + d_{ij}s_{33} + e_{ij}s_{44}, \quad (IV-15)$$

где коэффициенты a — e зависят от направления сечения, распределения пористости, ориентации кристаллитов в монолите и т. д.

Определенные аналогичным образом модули упругости реакторного графита составляют, 10^{11} дин/см²: $c_{11} = 0,42$; $c_{12} = -0,28$; $c_{33} = 1,5$; $c_{44} = 0,3$.

Сравнение приведенных значений со значениями на стр. 65 показывает, что все они, кроме c_{44} , намного меньше модулей упругости кристаллов графита.

Развивая дальше идею Симмонса о том, что изменение упругих модулей поликристаллического агрегата определяется в основном изменением модуля упругости кристалла графита

c_{44} , Кэлли [17] предлагает приближенную формулу для вычисления c_{ij} поликристаллических монолитов:

$$c_{ij} = K_{ij}c_{44}, \quad (IV-16)$$

где K_{ij} — постоянные.

Однако значение c_{44} кристалла графита зависит от наличия дислокаций в нем [17, 29]. С учетом этого факта Кэлли [17] предлагает вычислять модуль Юнга образцов в направлении выдавливания по следующей формуле:

$$E = \beta c'_{44}, \quad (IV-17)$$

где c'_{44} — модуль, зависящий от содержания дислокаций в кристалле; β — постоянная, зависящая от K_{ij} .

В табл. 11 приведены значения модулей Юнга, полученные различными исследователями.

Таблица 11

Модули Юнга различных формованных угольных и графитированных изделий, 10^{11} дин/см²

Тип и материал изделия	Угольные	Графитированные	Литература
Электроды	0,34—0,96	0,34—0,83	[30]
»	0,7—1,1	0,5—1,1	[31]
Блоки	0,76	0,34—0,55	[30]
Трубки	1,17—1,45	0,89—0,96	[30]
Трубки уплотненные	1,79—2,0	1,45—1,58	[30]
Реакторный графит	—	0,96—1,45	[30]
Реакторный графит формованный:			
параллельно выдавливанию	—	1,06	[29]
перпендикулярно выдавливанию	—	0,47	[29]
ZT-графит фирмы NCC, формованный:			
параллельно выдавливанию	—	1,7	[31]
перпендикулярно выдавливанию	—	0,6	[31]
Пирографит, формованный параллельно плоскости осаждения	—	2,5	[31]
Целлюлозный графит, формованный параллельно оси a	—	2,8	[31]

Слай [30] приводит данные для направления, параллельного выдавливанию, однако указывает, что модули упругости образцов, вырезанных в направлении, перпендикулярном выдавливанию, приблизительно в два раза меньше, чем указанные в табл. 11.

Особенно сильно проявляется зависимость модуля Юнга от направления преимущественной ориентации кристаллов в пиролитическом графите [31, 32].

Кроме того, Райт [33] указывает, что модуль упругости не остается постоянным по сечению электрода большого диаметра, а уменьшается к центру электрода. У графитированного электрода диаметром 500 мм (Национальной угольной компании) модуль уменьшается приблизительно в 1,3 раза.

Помещенные в табл. 11 результаты показывают, что модули упругости поликристаллических графитов, в конечном итоге, зависят от особенностей их структуры, сформированной в процессе производства. Влияние кристаллической структуры на упругие свойства поликристаллических графитов изучалось многими другими исследователями [19, с. 139, 185; 34—36], данные которых привести не представляется возможным из-за ограниченности работы. Некоторые из них [34, 35] связывают упругие свойства материала с существованием винтовых дислокаций в поликристаллических графитах.

Наиболее ярко влияние структуры материала прояв-

ляется в возрастании модулей упругости при радиационных нарушениях структуры графита [37—41].

Бейке и Кэлли [41] обнаружили, что облучение графита нейтронами ($nvf = 4,1 \cdot 10^{19}$; температура облучения 323—373° К) вызывает увеличение параметра c на 2,9%, в то время как параметр a уменьшается благодаря возникновению вакансий в слоях на 0,3%. Изменение структуры приводит к возрастанию модулей упругости поликристаллического графита, которые при этих дозах достигают максимума [18, 38, 40]. Дальнейшее увеличение дозы облучения графита может привести к насыщению [38] или даже к некоторому уменьшению модулей упругости [18, 38].

Модули упругости поликристаллических графитов, в отличие от модулей упругости других известных материалов, увеличиваются с повышением температуры графита. Выше температуры 2473° К модули упругости поликристаллического графита начинают уменьшаться [19, с. 185].

Мейсн и Книббс [42], исследуя температурную зависимость модуля Юнга поликристаллического графита в области температур 273—1273° К, обнаружили минимум на кривой температурной зависимости и гистерезис модуля при нагревании и охлаждении. Температура, соответствующая минимуму, меняется от 373 до 473° К в зависимости от природы образца. Явление гистерезиса описано также Лундом и Борцем [19, с. 185].

Коэффициент Пуассона поликристаллического графита колеблется от 0,20 до 0,33 [30]. Арнольд [43] получил значение 0,22.

Наблюдаемое повышение модулей упругости графита с повышением его температуры, по видимому, можно объяснить увеличением амплитуды колебаний атомов углерода в направлении нормали к базисной плоскости и уменьшением в связи с этим среднего «свободного пространства» между базисными плоскостями структуры графита [44].

4. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБРАБОТКИ НА МОДУЛИ УПРУГОСТИ УГЛЕРОДИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

В табл. 11, наряду с модулями упругости поликристаллических графитов, приведены для сравнения и модули упругости угольных изделий. Из сравнения видно, что последнее, как правило, выше значений модулей упругости графитированных изделий.

Для практики представляет интерес изучение формирования упругих свойств графитированных изделий в процессе их получения. С этой целью необходимо исследовать, как меняются упругие свойства углеродистых материалов в зависимости от температуры их обработки при переходе углеродистых заготовок через промежуточные состояния от стадии обжига до стадии графитации.

Такая работа была проведена автором, Смирновой и Плечевым [45]. Исследованию были

подвергнуты четыре партии образцов, изготовленных из пекового, крекингового, пиролизного и сернистого крекингового нефтяных коксов. Исходные материалы были предварительно прокалены при температуре около 1273° К. Сернистый нефтяной кокс содержал почти в четыре раза больше серы, чем каждый из остальных. Он обладал повышенным содержанием летучих веществ и наименьшей зольностью. Пековый же кокс имел наименьшее содержание летучих и наибольшую зольность.

Модули упругости поликристаллических образцов всех партий исследовались при комнатных температурах динамическим методом на установке, блок-схема которой изображена на рис. 19.

Результаты измерений модуля Юнга вдоль оси образца для всех исследуемых углеродистых материалов представлены на рис. 19, где по оси ординат отложены значения модуля (10^6 кг/м^2), а по оси абсцисс — температура обработки. Кривые показывают, что модуль Юнга этих углеродистых материалов уменьшается с температурой обработки, достигает минимума около 2273° К, а затем снова увеличивается. Аналогичный характер кривых всех четырех коксов указывает на наличие общих закономерностей в изменении модулей упругости, а также на идентичность структурных изменений, происходящих в разных углеродистых материалах при термической об-

работке. Однако, несмотря на одинаковые условия прессования и обработки, специфические особенности исходного сырья сказываются и на модулях упругости. Наибольшую величину модуля Юнга имеют крекинговый и пиролизный

заметить, что кривые этого рисунка аналогичны кривым рис. 19.

На рис. 20 приведена для сравнения кривая *б*, полученная Давидсоном, Лости и Россом [19, с. 201]. Она расположена несколько выше остальных

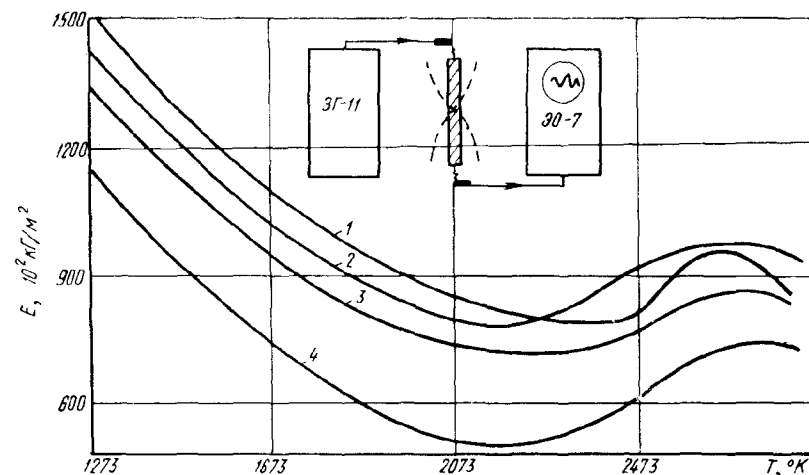


Рис. 19. Зависимость модуля Юнга от температуры обработки:

1 — крекинговый кокс; 2 — пиролизный кокс; 3 — пековый кокс; 4 — сернистый крекинговый кокс

коксы, а наименьшую — сернистый кокс. Малые модули упругости образцов, изготовленных из сернистого нефтяного кокса, связаны, по-видимому, с большой дефектностью их структуры. Максимальное изменение модуль Юнга претерпевает у сернистого кокса, а минимальное — у пиролизного. Инертность последнего кокса и здесь проявляется довольно отчетливо. Структура сернистого кокса обнаруживает наибольшую подвижность.

Результаты измерений модуля сдвига тех же образцов изображены на рис. 20. Нетрудно

кривых и на ней не столь отчетливо проявляется максимум.

Исследованный характер изменений модулей упругости углеродистых веществ в зависимости от термообработки легко объясним с точки зрения развитых представлений об определенных стадиях процесса графитации [46] *.

Аналогичные исследования были проведены ранее Мейсном и Книббсом [42] и Ямагути [47]. Они обнаружили интересные изменения модулей в зави-

* Шулепов С. В. Канд диссертация. Челябинск, 1953.

симости от температуры обработки и температуры измерения. Правда, указанные авторы пературную зависимость модуля Юнга. Результаты этих работ представлены на рис. 21.

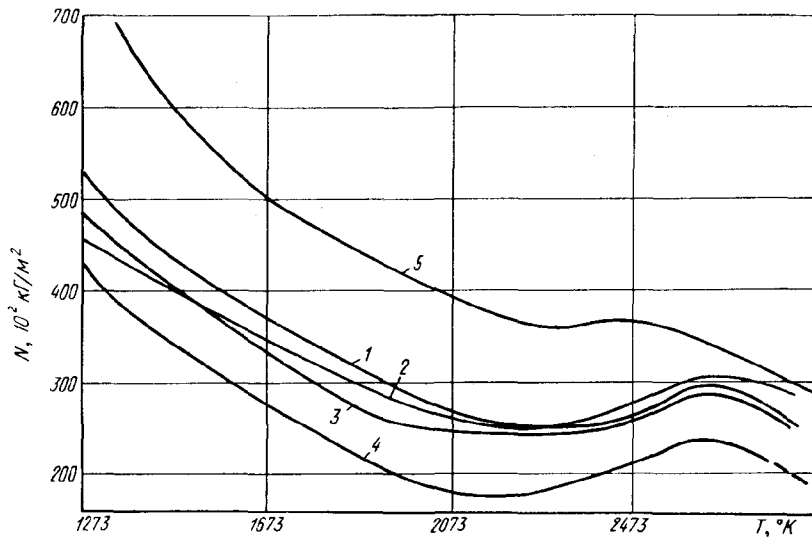


Рис. 20. Зависимость модуля сдвига (10^6 кг/м^2) углеродистых тел от температуры обработки (1—4 — то же, что и на рис. 19, 5 — см. в тексте)

подвергли изучению образцы, изготовленные из смесей разных по своей исходной структуре углеродистых веществ, в отличие от однородных углеродистых материалов, исследованных в работе [45]. Некоторые из этих результатов будут приведены ниже.

По сообщению Кэлли [17] авторы работы [42] расширили впоследствии температурный интервал исследования в сторону низких температур от 293 до 77° К. Теперь уже модуль Юнга британского реакторного графита в направлении, параллельном выдавливанию, оказался изученным в интервале 77—1273° К. Кроме того, Мейсн и Книббс исследовали влияние температуры обработки на тем-

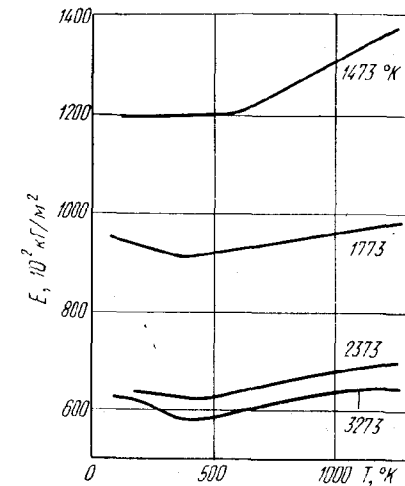


Рис. 21. Влияние температуры обработки на температурную зависимость динамического модуля Юнга реакторного графита

Из рисунка видно, что модуль Юнга углеродистого материала, полученного обработкой при 1473° К, не зависит от температуры в интервале 77—393° К. Выше этого интервала он начинает линейно увеличиваться с ростом температуры. У материалов, обработанных при более высоких температурах, тенденция иная: ниже 473° К наблюдается рост модулей с уменьшением температуры, тогда как выше 473° К модули растут с увеличением температуры.

5. СЖИМАЕМОСТЬ ГРАФИТА И ПРОЧНОСТЬ УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Изучение сжимаемости графита важно для решения проблемы пластичности графита. Известно, что графит в довольно широком температурном интервале и даже при значительных давлениях деформируется упруго. Незначительная пластическая деформация графита наблюдается при температурах выше 2600° К при давлении 70 бар [33]. Пластическая деформация графита при более высоких температурах и большом давлении даст возможность получать прочный беспористый материал. Так, например, готовят графиты с плотностью 2,1 г/см³ (США).

Сжимаемость кристаллов графита можно подсчитать, если известны постоянные упругости (податливости), по следующим формулам:

$$K_{\perp} = 1/a \, da/dp = s_{11} + s_{12} + s_{13}; \quad (IV-18)$$

$$K_{\parallel} = 1/c \, dc/dp = 2s_{13} + s_{33}; \quad (IV-19)$$

$$K = 1/v \, dv/dp = 2(s_{11} + s_{12}) + 4s_{13} + s_{33}. \quad (IV-20)$$

т. е. $K = 2K_{\perp} + K_{\parallel}$.

Подставляя в эти формулы значения постоянных, пригледенных на стр. 65, получим, $10^{-14} \text{ см}^2/\text{дин}$: $K_{\perp} = -14,26$; $K_{\parallel} = 282,2$; $K = 253,68$.

Рейнольдс [29] использовал приведенные формулы для подсчета коэффициента объемной сжимаемости поликристаллического графита, полученного выдавливанием. Указанный коэффициент оказался равным $416 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{дин}$. Сравнивая два последних значения с экспериментальными данными Бассе [6] и Бриджмена [7, 8], можно заметить, что первое значение близко к среднему коэффициенту объемной сжимаемости, полученному Бриджменом ($26,8 \times 10^{-13} \text{ см}^2/\text{дин}$), а второе — к значению Бассе ($44,9 \times 10^{-13} \text{ см}^2/\text{дин}$).

Кабалкина и Верещагин [9] рентгенографически исследовали линейную сжимаемость графита вдоль оси c вплоть до давлений $16 \cdot 10^3 \text{ бар}$. Изучению подвергались искусственный спектрально чистый и цейлонский графиты. Авторы нашли, что относительное изменение параметра c в зависимости от прикладываемого давления достаточно хорошо описывается эмпирическим уравнением

$$\Delta c/c = ap - bp^2, \quad (IV-21)$$

где $a = 28 \cdot 10^{-7}$ и $b = 45 \times 10^{-12}$, p — давление (бар).

На рис. 22 приведена зависимость относительного изме-

нения $\Delta c/c$ графита от давления [9]. Кроме того, Кабалкина и Верещагин обнаружили закономерное уменьшение коэффициента линейной сжимаемости

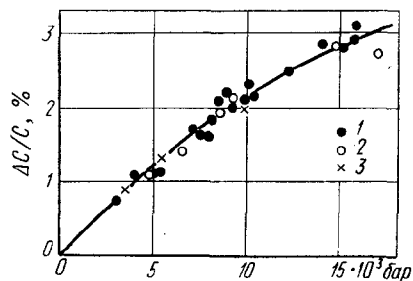


Рис. 22. Зависимость относительного изменения межплоскостного расстояния от давления:

1, 2 — искусственный графит; 3 — цейлонский графит

графита по мере повышения давления. Графически эти данные изображены на рис. 23, где помещены результаты, полученные Бриджменом для коэф-

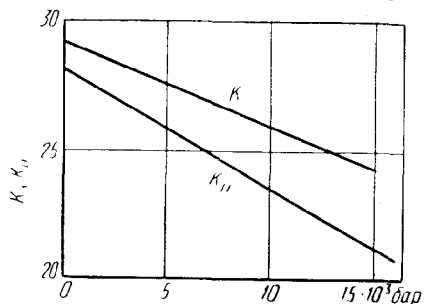


Рис. 23. Зависимость коэффициентов линейной ($K_{||}$) и объемной (K) сжимаемости графита от давления

фициента объемной сжимаемости. K и $K_{||}$ даны в $10^{-13} \text{ см}^2/\text{дин}$.

Из рис. 23 видно, что при малых давлениях коэффициент линейной сжимаемости почти полностью совпадает с вычисленным по формуле (IV-19).

Баллхаузен в дискуссии по работе [31] сообщил о значительной сжимаемости графита в прессформе. Стержень из поликристаллического графита с плотностью около $1,75 \text{ г/см}^3$ сжимался в прессформе почти на 25% его высоты, т. е. его объем уменьшался почти на 25%, если к нему прикладывалось давление около 50 бар. Причем после извлечения из формы стержень графита снова

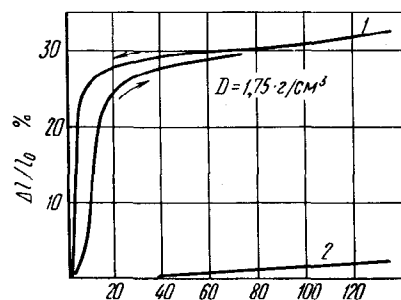


Рис. 24. Относительное уменьшение высоты стержневого графита при сжатии в прессформе

принимал первоначальную длину и на нем не было обнаружено никаких повреждений.

На рис. 24 представлены результаты, полученные Баллхаузенем. Данные измерений, внесены без поправок на усадку стального штампа и упругое растяжение прессформы. Порядок величины поправки на усадку стального штампа дает приведенная на рис. 24 кривая 2. Стрелки на рисунке показывают ход кривой 1 при увеличении давления и при снятии его. На оси абсцисс дано давление в 10^2 бар .

Обнаруженная Баллхаузенем большая сжимаемость графита, по-видимому, обуслов-

лена малой плотностью последнего, так как у более плотных образцов графита была обнаружена незначительная начальная сжимаемость.

Дженкинс [48], изучая зависимость напряжения от деформации в реакторном графите, установил, что при малых растяжениях кривая напряжение—деформация подчиняется па-

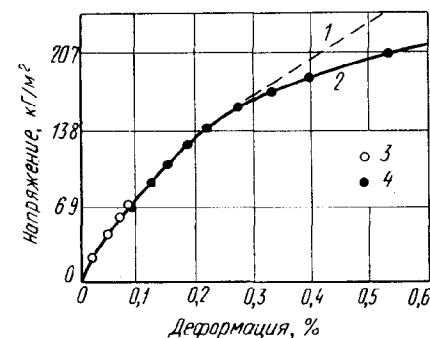


Рис. 25. Зависимость напряжения (10^6) от деформации графита

раболическому закону: $\epsilon = a\sigma + b\sigma^2$, где a и b — постоянные.

Позднее Вулей [49] показал, что параболический закон справедлив лишь для малых деформаций (до 0,25%). Анализируя экспериментальные данные Лости по растяжению и сжимаемости поликристаллического графита, Вулей предложил для их описания аналитическую формулу: $\sigma = a [1 - \exp(-b\epsilon)]$, где $a = 2,38 \cdot 10^6 \text{ кг/м}^2$, $b = 395$.

На рис. 25 приведена кривая, изображающая зависимость напряжений от деформации [49]. Квадратичная кривая 1 плохо описывает экспериментальные данные выше

0,25% и при больших деформациях она беспредельно растёт, в то время как экспериментальные точки хорошо укладываются на кривую 2, предложенную Вулейем. Кроме того, формула Вулейем при очень больших деформациях дает предельное напряжение ($2,38 \times 10^6 \text{ кг/м}^2$), хорошо согласующееся с известными экспериментальными данными по прочности искусственного графита на сжатие (3 — растяжение; 4 — сжатие).

Лости и Очед [50] исследовали деформацию различных сортов графита при растяжении, сжатии и изгибе при напряжениях вплоть до предела прочности. Они показали, что снятие нагрузки при сжатии сопровождается значительным гистерезисом. Ими установлено также, что предварительная деформация приводит к снижению модуля упругости графита.

В табл. 12 приведены прочностные характеристики графитированных электродов производства различных иностранных фирм (данные взяты из каталогов). Для ориентации в ней приведены также данные по плотностям электродов.

Уникальные механические свойства поликристаллического графита при высоких температурах привлекали в последние годы внимание многих ученых. В противоположность металлам и сплавам, у которых при повышенных температурах разрушение наступает при меньших удельных нагрузках по сравнению с нагрузкой при комнатных температурах, прочность поликристаллического

Таблица 12

Пределы прочности, 10^6 кг/м^2 , графитированных электродов различных фирм

Страна, фирма	Объемная плотность г/см^3	Плотность г/см^3	Сжатие	Растяжение	Изгиб
<i>Япония</i>					
Шова Денко . . .	1,53—1,58	2,22	—	4—6	7—17
Ниппон Карбон	1,55—1,61	2,22	25—35	3,7—6,3	—
Шова Электрод	1,56—1,60	2,22	22—29	4—7	11—14
Тойо Карбон . . .	1,52—1,62	2,20	—	3—7	7—17
Киова	1,46—1,68	2,20—2,22	20	3—7	6—18
<i>США</i>					
Грейт Лейкс Карбон	1,53—1,65	2,24	—	3,8—7	7,3—20
Ачесон Графит Компани	1,56—1,77	2,22—2,25	10,6—34,4	2,8—7,4	5,6—26,7
<i>ФРГ</i>					
Сигри	1,55—1,70	2,21—2,25	20—45	3,5—17,5	6,5—25
<i>Италия</i>					
Электрокарбониум	1,50—1,70	2,20—2,23	20—40	4—13	7,5—20
<i>Австрия</i>					
Стнид	1,55—1,75	2,20—2,25	20—40	—	7—18
<i>ГДР</i>					
	1,55	2,20	20	—	6

графита с повышением температуры увеличивается почти вплоть до температуры 3000°К [14; 19, с. 185, 33; 42; 51—56].

Мальмстром, Кин и Грин [56] исследовали прочность искусственного графита многих марок при высоких температурах. Они нашли, что прочность при растяжении растет с увеличением температуры. Резкий спад прочности графита наблюдается лишь при температуре выше 3000°К . Аналогичные экспериментальные данные получил для двух сортов графита Молль [53]. Его результаты представлены на рис. 26.

Мартенс, Джаффи и Джепсон [54], исследуя механические свойства шести сортов графита на растяжение в атмосфере

гелия в интервале температур $2473—3023^\circ \text{К}$, также обнаружили, что прочность искусственного графита растет с температурой вплоть до 2773°К . При более высоких температурах

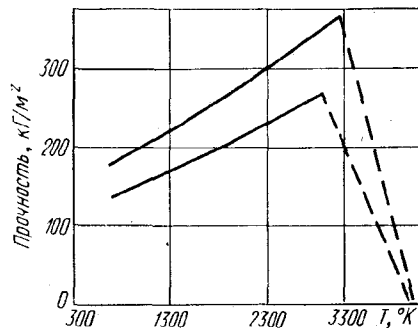


Рис. 26. Зависимость прочности (10^6) искусственного графита от его температуры

венного графита растет с температурой вплоть до 2773°К . При более высоких температурах

она начинает медленно падать, и при температурах выше 3023°К падение прочности графита усиливается. Авторы отмечают рост пластичности графита с повышением температуры во всем изученном температурном интервале. Одновременно было замечено, что во время деформации растет удельный объем образцов искусственного графита. Возможной причиной этого явления, по мнению авторов, может явиться процесс образования пор при деформации.

С повышением температуры увеличиваются также прочности искусственных графитов на сжатие и изгиб [19, с. 185, 33].

Прочность графита при сжатии, например, возрастает с $197 \cdot 10^4 \text{ кг/м}^2$ (комнатные температуры) до $232 \cdot 10^4 \text{ кг/м}^2$ (при температуре 1873°К). Предел прочности графита на изгиб повышается с $351 \cdot 10^4 \text{ кг/м}^2$ (комнатные температуры) до $562 \cdot 10^4 \text{ кг/м}^2$ (при 2473°К) [33].

В связи с проблемой получения углеграфитовых материалов с заданными механическими характеристиками интересно проследить формирование механических свойств прессованных углеродистых заготовок в процессе их обработки до определенных температур.

Исследования [57, 58], проведенные на образцах из различных углеродистых материалов (нефтяного и литейного коксов, антрацитов и их смесей), показали, что механическая прочность на сжатие уменьшается с увеличением температуры графитации. Это

уменьшение больше всего заметно у многозольного антрацита (зольность 5,66%). Наличие значительных примесей приводит к образованию карбидов и существенно изменяет механическую прочность графитируемого материала.

Автор [59] исследовал зависимость механических свойств лабораторных партий образцов, приготовленных из нефтяных и пекового коксов от температуры обработки. Испытания проводили на гидравлическом прессе. Разрушению подвергали цилиндрические образцы диаметром 10 мм и высотой 10 мм. Экспериментальные результаты представлены в табл. 13.

Таблица 13

Зависимость механической прочности при сжатии 10^4 кг/м^2 прессованных лабораторных образцов от температуры обработки

Температура, $^\circ \text{К}$	Крекинг-овый кокс	Пиролизный кокс	Пековый кокс
1273	370	390	370
1473	400	350	400
1673	270	350	280
1873	180	290	325
2073	—	210	270
2273	170	250	260
2473	180	210	195
2673	260	260	235

Приведенные данные показывают, что прочность образцов вначале падает по мере повышения температуры обработки (первая стадия). Затем наблюдается некоторое замедление этого падения на предкристаллизационной стадии, а у образ-

Коэффициенты трения

Материалы	Испытание при комнатной температуре	Коэффициент трения
Графит по графиту То же	Статическое	0,29
	При скольжении	0,22
Оксидированный уран по графиту То же	Статическое	0,56
	При скольжении	0,53
Обработанный на станке уран по графиту То же	Статическое	0,21
	При скольжении	0,20
Полированный алюминий по графиту То же	То же	0,18
	» »	0,22
Полированная сталь 1035 по угольному блоку То же	» »	0,2
	» »	0,2

цов из пиролизного кокса прочность на сжатие на этой стадии даже несколько возрастает. Дальнейшее повышение температуры обработки углеродистых образцов приводит к закономерному повышению их прочности (стадия собственно графитации). Заметим, что пористость исследуемых образцов на этой стадии уменьшается.

6. АНТИФРИКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ИЗНОС УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Особенности кристаллической структуры графита накладывают отпечаток на его антифрикционные свойства. Слоистость структуры и малая величина сил связи между графитовыми слоями обуславливают скольжение одного слоя относительно другого даже под действием малых сдвиговых напряжений в направлении плоскости спайности.

Порошкообразный графит не нашел достаточного распространения в качестве смазывающего материала. Однако монокристаллические графитовые материалы в настоящее время широко применяются в производстве скользящих контактов для различных электрических машин. Из искусственного графита изготовляют вкладыши подшипников, поршневые кольца, пластины в ротационных нагнетателях и т. п. [21, 22, 60—62].

Детали движущихся частей машин, изготовленные из искусственного графита, не требуют охлаждения и смазки. В работе Плуталовой [22] отме-

чается, что они могут работать в агрессивных средах при температурах от 73 до 2273° К. Скорости скольжения при этом могут быть очень высокими (до 100 м/сек).

Антифрикционный обожженный углеродистый материал некоторых марок имеет коэффициент сухого трения по ряду металлов в пределах 0,03—0,05 для рабочих скоростей до 10 м/сек. Почти такое же значение коэффициента (0,04—0,05) имеет трущаяся приработавшаяся пара металл—графит [22, 61]. Другой материал—антегмит-1 (антифрикционный теплопроводный графитовый материал)—имеет коэффициент трения без смазки, равный 0,12 [21, 61].

Естественно, что графиты разных марок в паре с разными материалами имеют характерные для них и условий испытаний коэффициенты трения. Этим объясняется большой разброс значений коэффициента трения, приводимых разными исследователями. Арнольд [51] для коэффициента трения графита приводит значение 0,15.

В табл. 14 помещены коэффициенты трения графита, полученные при разных условиях испытаний [30].

Сигарев с сотрудниками [63, с. 62] показали, что коэффициент трения в направлении плоскости спайности пирографита на воздухе по стали марки 1Х18Н9Т при нагрузке $(5-10) \cdot 10^4$ кг/м² составляет 0,12—0,13. Коэффициент трения увеличивается до 0,17 при увеличении нагрузки до 15×10^4 кг/м², в то время как

испытания пирографита на воздухе в направлении перпендикулярном плоскости спайности, при нагрузке $5 \cdot 10^4$ кг/м² показали, что коэффициент трения в этом направлении образца пирографита высок и составляет 0,4—0,5.

Исследования антифрикционных свойств графитов при разных условиях привели к выводу, что коэффициент трения и износ зависят от состояния поверхности графита [51, 64, 65].

Известно, что в вакууме металлические тела, скользящие друг по другу, свариваются. Нагревание графита в высоком вакууме до прекращения выделения газов приводит к заметному возрастанию сил трения между двумя трущимися поверхностями. Хотя они и не свариваются, однако коэффициент трения увеличивается от 0,15 до 0,5. Кроме того, сопротивление графита после такой обработки с кислородом воздуха или водой приводит снова

к уменьшению коэффициента трения до 0,3 [64].

Семенов и Поздняков [65], исследуя влияние различных факторов на коэффициент трения графитовых материалов, обнаружили, что в вакууме он уменьшается с повышением температуры. Образцы предварительно прокалялись в вакууме. Нагрузка составляла 5×10^4 кг/м², а скорость скольжения 0,8 м/мин. Коэффициент трения снижался от 0,7—0,75 при комнатной температуре до 0,1—0,15 при температурах, превышающих 1773° К. При этом изменялся и режим скольжения: прерывистое скольжение сменялось плавным. Впуск воздуха при комнатной температуре приводил к резкому снижению коэффициента трения на целый порядок, т. е. с 0,75 до 0,08. Однако при последующей откачке воздуха большая величина коэффициента трения быстро восстанавливалась. При температурах выше 1273° К наибольшее трение наблюда-

лось в атмосфере гелия, а наименьшее — в атмосфере азота.

Антифрикционные материалы, используемые в машиностроении, характеризуются также прочностью и износостойкостью.

Белогорский и др. [63, с. 53] исследовали антифрикционные свойства обожженного и пропитанного свинцом углеродистого материала А0-С05 при трении в воде по стали 1Х18Н9Т. Оказалось, что при трении в воде разрушается основа трущейся детали из углеродистого материала. В другой работе его описаны антифрикционные свойства графита, пропитанного фторопластом, при трении в воде. После такой операции материал становился водонепроницаемым и стойкость его увеличивалась. Износ упорного подшипника из пропитанного фторопластом графита при предельных нагрузках $17 \times 10^4 \text{ кг/м}^2$ при скорости скольжения 9 м/сек составляет $1,5 \text{ мг/ч}$.

Некоторые относительные результаты по износостойкости различных углеграфитовых материалов дают исследования по взаимной истираемости углеродистых образцов (метод взаимного шлифования). Указанный метод был разработан акад. Кузнецовым [66—68]. Автор [59] использовал метод взаимного шлифования с абразивом для изучения износостойкости пресованных монолитных углеродистых материалов в зависимости от их термической обработки в интервале температур $1273\text{—}2673^\circ \text{К}$. Все образцы, обработанные при температурах

выше 1273°К , шлифовались с образцом, обработанным при 1273°К . Сошлифованные массы измерялись по разности между массой образца до шлифования и массой его после шлифования, после чего вычислялось отношение $\Delta m_i / \Delta m_{1273}$, где i — индекс, обозначающий температуру обработки образца. Результаты эксперимента представлены на рис. 27.

Из приведенных кривых видно, что износостойкость образцов из трех исследованных материалов вначале почти не меняется до температуры обработки 1500°К . Дальше износостойкость начинает уменьшаться с повышением температуры обработки, вплоть до температуры около 2400°К . Углеродистые материалы, обработанные в этом температурном интервале, изнашиваются больше, чем углеродистый материал, обработанный при 1273°К . Дальнейшее повышение температуры обработки углеродистых образцов приводит к уменьшению их изнашиваемости, т. е. к повышению их износостойкости (исключение составили образцы из пиролизного кокса, у которых повышение износостойкости не было замечено).

Об износостойкости углеграфитовых тел можно судить по удельной работе при их абразивном износе. Автор, Соколов, Кудрявцева и Пекин [69] изучали абразивный износ пресованных углеродистых тел, обработанных при разных температурах, при скольжении их по абразивной бумажной ленте. Удельная работа износа вычислялась как отношение работы

трения к сошлифованной массе. Истирание абразива не учитывалось, поскольку исследуемые образцы намного мягче абразивных зерен [70].

На рис. 28 изображена зависимость удельной работы изно-

материала АГ. Наименьший износ исследованных углеграфитовых материалов наблюдается при скольжении их по хрому, а наибольший — по латуни и меди. Из рисунка также следует, что износ антифрикционных материалов резко возрастает при определенном для каждого

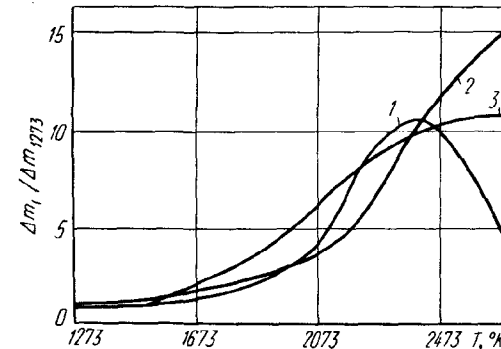


Рис. 27. Зависимость относительной истираемости углеродистых тел от температуры их получения:

1 — крекинговый кокс; 2 — пиролизный кокс; 3 — пековый кокс

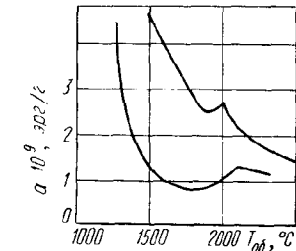


Рис. 28. Зависимость удельной работы износа двух партий пресованных углеродистых тел от температуры их обработки

са от температуры обработки углеродистых тел двух партий. Найденная зависимость свидетельствует об определенной связи между механическими и электрофизическими свойствами углеграфитовых тел [69].

На износ углеграфитовых материалов влияют контртела, работающие в паре с графитом. На рис. 29 показана зависимость износа углеграфитовых материалов марок АГ (антифрикционный графитированный) и АО (антифрикционный обожженный) при скольжении по различным металлам в зависимости от удельной нагрузки [71]. Из рисунка видно, что в паре с чугуном меньшим износом обладает материал мар-

контртела удельном давлении. Эти результаты дают возмож-

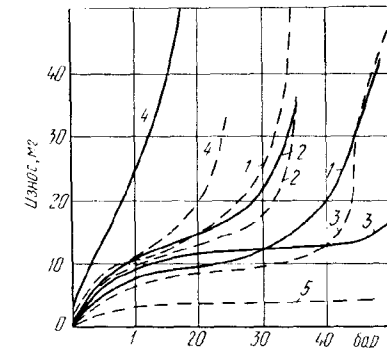


Рис. 29. Зависимость износа углеграфитовых материалов при скольжении по различным металлам от удельного давления:

1 — по чугуно; 2 — по стали У8; 3 — по хрому; 4 — по латуни; 5 — по нержавеющей стали (пунктирная линия — материал АГ, сплошная — АО)

ность выбрать оптимальное удельное давление для каждой работающей пары материалов.

Григоренко, Плуталова и Ровинский [72] описали два вида изнашивания, вызываемых различными механизмами. Первый из этих видов связан с образованием на поверхности трения пленки из кристаллов графита, базисные плоскости которых ориентированы параллельно поверхности контртела. Для этого вида трения характерны малый коэффициент трения и малый износ.

Увеличение удельного давления выше критического приводит к изнашиванию второго вида, для которого характерны интенсивный износ, высокий коэффициент трения и отсутствие ориентированных слоев графита на поверхности трения.

Значения «критического» удельного давления различны для разных составов газовых сред. Они зависят также от природы контртела. Например, при трении промышленного материала АГ-1500 по стали 1Х18Н9 значения удельного критического давления составляют: в атмосфере воздуха — 30 бар, в вакууме — 10 бар и в атмосфере гелия — 5 бар. Для разных контртел в атмосфере воздуха значения удельного критического давления получены следующие: по меди — 10 бар, стали 1Х18Н9 — 30 бар, по хрому — 50 бар.

Авторы этой работы [72], проведя рентгенографические исследования продуктов износа, показали, что процесс разрушения графита сопровождается значительными структурными

изменениями, приводящими к деграфитации исходного материала. Гексагональная структура последнего превращается в турбостратную форму углерода в продуктах износа. Авторы не обнаружили в диспергированных продуктах износа ромбоэдрической модификации графита.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При описании механических свойств углеродистых материалов не были рассмотрены такие свойства, как твердость, усталостная прочность, ударная вязкость, крип и т. д. Некоторые из этих свойств недостаточно изучены, и экспериментальные данные по ним либо отрывочны, либо совершенно отсутствуют.

В последнее время Вяткин с сотрудниками [63, с. 121, 135] разработали методику и провели предварительные эксперименты по определению усталостной прочности и ударной вязкости поликристаллических графитов. Однако полученных данных далеко не достаточно для суждения об этих механических параметрах углеродистых тел. Графитовые изделия, находящиеся под постоянной нагрузкой, обладают свойством ползучести. Крип поликристаллических графитов (некоторые из образцов имели примесь урана) при сжатии и растяжении в интервалах температур 2270—2780° К и 2270—3270° К соответственно исследовали Уагнер, Дриснер и Хаскин [55].

Хескес [73] исследовал крип облученного нейтронами графита

и предложил дислокационный механизм для его объяснения.

Учитывая, что все физико-механические свойства углеродистых материалов определяются совершенством кристаллической структуры, ориентацией кристаллитов, пористостью и ее распределением, можно найти связи между различными механическими параметрами материалов. Такие взаимосвязи физико-механических

характеристик углеродистых материалов исследовались Филалковым и его сотрудниками [74, 75]. Установив с помощью статистических методов парного и множественного корреляционного анализа зависимости между механическими характеристиками, авторы, например, определяли твердость углеродистых материалов по известным другим механическим характеристикам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория упругости. Изд-во «Наука», 1965.
2. Най Дж. Физические свойства кристаллов. ИЛ, 1960.
3. Хантингтон Г. Упругие постоянные кристаллов. УФН, 1961, т. 74, вып. 2 и 3, с. 303, 461.
4. Шулецов С. В. Атом углерода и искусственный графит. Челябинск. Южно-Уральск. книжное изд-во, 1965.
5. Riley D. P. Proc. Phys. Soc., 1945, v 57, № 324, p. 486.
6. Basset J. Compt. Rend., 1941, v. 213, p. 829.
7. Bridgman P. W. Proc. Am. Acad. Arts a. Sci., 1945, v. 76, № 1, p. 1.
8. Bridgman P. W. Proc. Am. Acad. Arts a. Sci., 1948, v. 76, № 3, p. 55.
9. Кабалкина С. С., Верещагин Л. Ф. ДАН СССР, 1960, т. 131, № 2, с. 300.
10. Bowman J. C., Krumhansl J. A. Phys. a. Chem. Solids, 1958, v. 6, № 4, p. 367.
11. Dolling G., Brockhouse B. N. Phys. Rev., 1962, v. 128, № 3, p. 1120.
12. Spence G. V. Proc. Fifth Conf. on Carbon, 1963 v. 2, p. 531.
13. Komatsu K. J. Phys. Soc. Japan, 1955, v. 10, № 5, p. 346.
14. Komatsu K. Phys. a. Chem. Solids, 1958, v. 6, № 4, p. 380.
15. Komatsu K. J. Phys. a. Chem. Solids, 1964, v. 25, № 7, p. 707.
16. Van der Hoeven B. J. C., Keesom P. H. Phys. Rev., 1963, v. 130, № 4, p. 1318.
17. Kelly V. T. Phil. Mag., 1964, v. 9, № 101, p. 721.
18. Baker C., Kelly A. Phil. Mag., 1964, v. 9, № 102, p. 927.
19. Сб. «Графит как высокотемпературный материал». Изд-во «Мир», 1964, с. 320, 370, 185, 201, 112, 139.
20. Mrozowski S. Phys. Rev., 1952, v. 85, № 4, p. 609.
21. Сагалаев Г. В. Антегмит и его применение. Госхимиздат, 1959.
22. Плуталова Л. А. Графитовые антифрикционные материалы. Изд-во «Машиностроение», 1963.
23. Сб. «Конструкционные материалы на основе графита», вып. IV. Изд-во «Металлургия», 1969, с. 25, 111.
24. Крылов В. Н., Вильк Ю. Н. Углеродистые материалы и их применение в химической промышленности, М.—Л., Изд-во «Химия», 1965.
25. Ван-Кревелен Д. В., Шуер Ж. Наука об угле. Госгортехиздат, 1960.
26. Агроскин А. А. Физические свойства угля. Metallurgizdat, 1961.
27. Агроскин А. А. Физика угля. Изд-во «Недра», 1965.
28. Simons J. H. W. Proc. Third Conf. on Carbon, 1957, p. 559.
29. Reynolds W. N. Phil. Mag., 1965, v. 11, N 110, p. 357.
30. Слай Д. В кн. «Ядерные реакторы», т. 3. ИЛ, 1956, с. 108.

31. Jeitner F. u. a. Berichte d. Deutsch. Keram. Gesellschaft, 1964, Bd 41, № 2, S. 135.
32. Price R. J. Phil. Mag., 1965, v. 12, № 117, p. 561.
33. Райт В. в кн. «Техника высоких температур», под ред. Кэмпбелла ИЛ, 1959, с. 115.
34. Jenkins G. M. a. o. Carbon, 1965, v. 3, № 1, p. 1.
35. Wooley R. L. Phil. Mag., 1965, v. 11, № 111, p. 475.
36. Вокрос J. C. a. o. Nature, (L.), 1964, v. 204, № 4956, p. 371.
37. Клименков В. И., Алексеев Ю. Н. В сб. «Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии». (Заседание отд. физико-матем. наук). Изд-во АН СССР, 1955, с. 322.
38. Вудс и др. В сб. «Металлургия ядерной энергетики и действие облучения на материалы». Metallurgizdat, 1956, с. 593.
39. Goggin P. R. Nature, (L), 1963, v. 199, № 4891, p. 367.
40. Simmons J. H. W. Radiation damage in graphite, Oxford, 1965.
41. Baker C., Kelly A. Phil. Mag., 1965, v. 11, № 112, p. 729.
42. Mason J. V., Knibbs R. H. Nature (L), 1960, v. 188, № 4744, p. 33.
43. Arnold R. Z. angew. Phys., 1959, Bd 11, № 5, S. 179.
44. Kellet E. A. a. o. Carbon, 1964, v. 2, № 2, p. 175.
45. Шулепов С. В. и др. В сб. трудов Челябинского пединститута, т. 2, 1964, с. 145.
46. Кунин Н. Ф., Шулепов С. В. ДАН СССР, 1955, т. 104, № 3, с. 401.
47. Yamaguchi T. J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1960, v. 63, № 2, p. 229, A12.
48. Jenkins G. M. Brit. J. Appl. Phys., 1962, v. 13, № 1, p. 30.
49. Wooley R. Phil. Mag., 1965, v. 11, № 112, p. 799.
50. Losty H. H. W., Orchard J. S. Proc. Fifth Conf. on Carbon, 1962, v. 1, p. 519.
51. Arnold R. Z. angew. Phys., 1955, Bd 7, № 9, S. 453.
52. Соккер Г. А., Нагорный В. Г. В сб. «Конструкционные углеграфитовые материалы», вып. I. Изд-во «Металлургия», 1964, с. 109.
53. Moll G. Stahl u. Eisen, 1955, Bd. 75, № 22, S. 1445.
54. Martens H. E. a. o. Proc. Third Conf. on Carbon, 1959, p. 529.
55. Wagner P., Driesner A. R. J. Appl. Phys., 1959, v. 30, № 2, p. 148, 152.
56. Malmstrom C. a. o. J. Appl. Phys., 1951, v. 22, p. 593.
57. Миц Б. В. Цветные металлы, 1939, № 12, с. 92.
58. Миц Б. В. Цветные металлы, 1940, № 4, с. 71.
59. Шулепов С. В. Ученые записки Челябинского пединститута, 1957, т. 3, вып. 1, с. 327.
60. Смирнов В. К., Вовшина Е. С. Пропитанный графит и его применение в химической промышленности. Госхимиздат, 1959.
61. Юдицкий Ф. Л. Графитовые уплотнительные устройства. Л. Судпромгиз, 1961.
62. Каневский Л. С., Синяевский Б. С. Углеграфитовая теплообменная аппаратура. Изд-во «Машиностроение», 1969.
63. Сб. «Конструкционные материалы на основе графита», вып. 2, Изд-во «Металлургия», 1966, с. 62, 53, 121, 135.
64. Уббеллоде А. Р., Льюис Ф. А. Графит и его кристаллические соединения. Изд-во «Мир» 1965.
65. Семенов А. П., Поздняков В. В. ДАН СССР, 1965, т. 160, № 4, с. 811.
66. Кузнецов В. Д. ЖТФ, 1952, т. 22, № 9, с. 1409.
67. Кузнецов В. Д. ДАН СССР, 1953, т. 89, № 2, с. 271.
68. Кузнецов В. Д. ДАН СССР, 1953, т. 90, № 4, с. 537.
69. Шулепов С. В. и др. (В печати).
70. Соколова Н. М. Ученые записки Челябинского пединститута, 1958, т. 5, вып. 1, с. 187.
71. Плуталова Л. А. Антифрикционные материалы, работающие без смазки. Трудрезервиздат, 1957.
72. Григоренко Л. П. и др. ДАН СССР, 1965, т. 160, № 4, с. 807.
73. Hesketh R. V. Phil. Mag., 1965, v. 11, № 113, p. 917, 929.
74. Фиалков А. С. и др. Заводская лаборатория, 1964, № 7, с. 41.
75. Фиалков А. С. Формирование структуры и свойств углеграфитовых материалов. Изд-во «Металлургия», 1965.

Тепловые свойства углеграфитовых материалов

При рассмотрении механических свойств углеграфитовых материалов (см. гл. IV) предполагалось, что они определяются в основном гармонической составляющей силы взаимодействия между атомами углерода в кристаллах графита. Однако при обсуждении тепловых свойств, в частности теплового расширения, теплопроводности, учет лишь этой составляющей будет далеко недостаточным. В последнем случае необходимо учесть второй член в выражении силы взаимодействия между атомами в твердом теле, отображающий ангармоничность силы.

1. О ТЕПЛОЕМКОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Теплоемкостью обычно называют количество теплоты, которое необходимо сообщить телу для изменения его температуры на 1 град. Ее можно найти по формуле

$$C = dU/dT = f(p, V, T), \quad (V-1)$$

из которой следует, что определение теплоемкости сводится к нахождению внутренней энергии тела.

Решеточная теплоемкость.

Существует несколько способов подсчетов энергии тела.

В классической теории теплоемкости расчеты основывались на законе равномерного распределения энергии по сте-

пеням свободы и на отыскании числа степеней свободы атомов или молекул, составляющих тело. Кристаллу, состоящему из N атомов, приписывалось $3N$ колебательных степеней свободы, на каждую из которых приходилась энергия kT . Отсюда сразу вытекало, что $U = 3NkT$ и $C_v = 3Nk \approx 6 \text{ кал}/(\text{г-атом} \cdot \text{град})$. Подсчетное значение теплоемкости хорошо согласуется с экспериментальными значениями для многих твердых тел, полученными при достаточно высоких температурах (закон Дюлонга и Пти).

Однако при низких температурах теплоемкости твердых тел значительно меньше указанного выше значения. Эти факты нашли качественное объяснение в квантовой теории теплоемкости, разработанной Эйнштейном.

Кристалл, по Эйнштейну, можно рассматривать как совокупность атомных осцилляторов, колеблющихся с одной и той же собственной частотой. Каждый такой линейный осциллятор обладает средней энергией, вычисляемой по формуле Планка:

$$\bar{\epsilon} = hv \left(\frac{e^{hv/kT}}{e^{hv/kT} - 1} \right), \quad (V-2)$$

где h — постоянная Планка;

k — постоянная Больцмана;

T — абсолютная температура;

ν — частота.

В действительности, предположение Эйнштейна об одной и той же собственной частоте линейных осцилляторов явилось грубым приближением.

Следующий шаг в развитии квантовой теории теплоемкости твердых тел был сделан Дебаем, Борном и Карманом.

Согласно Дебаю, кристалл рассматривается как упругая сплошная среда, в которой распространяются упругие волны. Учитывая, что колебания атомов в твердом теле являются связанными, Дебай перешел к рассмотрению колебаний всего кристалла как колебаний трехмерного упругого континуума. Далее Дебай применил формулу Планка не к отдельным частицам, а к собственным колебаниям континуума. Таким образом, системе упругих колебаний континуума была сопоставлена система движущихся квазичастиц — фононов. Во времена Дебая квантование упругих волн казалось, по выражению Шредингера, «ошеломляющим приемом».

Изменение температуры твердого тела связано с изменением энергии фононов. Приписав каждому фонону энергию (V-2) и зная плотность состояний в спектре частот, можно найти внутреннюю энергию кристалла (температурнозависимую ее часть).

Пусть dZ — число состояний в интервале частот от ν до $\nu + d\nu$. Тогда плотность состояний будет равна $dZ/d\nu = \bar{\varepsilon}(\nu)$. Отсюда $dU = \bar{\varepsilon} dZ$ и

$$U = \int_0^{\nu_{\max}} \bar{\varepsilon} dZ = \int_0^{\nu_{\max}} \bar{\varepsilon}(\nu) d\nu.$$

Определение вида функции плотности состояний является основной задачей теории теплоемкости твердых тел. Чем точнее она будет отражать реальный спектр колебаний твердого тела, тем большее соответствие будет между теоретическими расчетами и экспериментальными результатами.

Дебай аппроксимировал частотные спектры реальных тел параболической функцией, которую оборвал на частоте ν_{\max} . Учитывая устойчивость колебаний упругого континуума, он нашел, что

$$dZ = 9N (\nu^2/\nu_{\max}^3) d\nu, \quad (V-3)$$

где ν_{\max} — максимальная возможная частота, зависящая от природы твердого тела.

Теперь

$$U = \frac{9N}{\nu_{\max}^3} \int_0^{\nu_{\max}} \frac{h\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (V-4)$$

Величину $h\nu_{\max}/k = \theta$ называют дебаевской характеристической температурой.

Обозначим $h\nu/kT = x$ и приведем выражение (V-4) к виду

$$U = 9NkT \left(\frac{kT}{h\nu_{\max}} \right)^3 \int_0^{x_{\max}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$

Или

$$U = 9RT \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{x_{\max}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (V-5)$$

Дифференцируя выражение для тепловой энергии кристалла (V-5) по температуре, найдем теплоемкость

$$C_V = 3R \left[12 \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \times \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \frac{3 \left(\frac{\theta}{T} \right)}{e^{\frac{\theta}{T}} - 1} \right].$$

Выражение в квадратных скобках (функция Дебая) обозначим через $D(T/\theta)$. Тогда формула Дебая примет вид

$$C_V = 3RD(T/\theta). \quad (V-6)$$

В области высоких температур ($x \rightarrow 0$) функция Дебая равна 1. Это нетрудно показать, если разложить e^x в ряд и сгруппировать два члена ряда. Следовательно, $C_V = 3R$, т. е. $C_V = 6$ кал/(моль·град) (закон Дюлонга и Пти). Для низких температур ($x \rightarrow \infty$), вычисляя интеграл в формуле Дебая по частям, найдем, что

$$C_V = 216R (T/\theta)^3. \quad (V-7)$$

Таким образом, в области низких температур ($T \ll \theta$) формула Дебая (V-6) приводит к кубической зависимости теплоемкости твердых тел от температуры, что хорошо согласуется с экспериментальными данными для многих тел.

Электронная теплоемкость. Вблизи 0° К у некоторых веществ наблюдается отклонение от кубической температурной зависимости теплоемкости: последняя возрастает лишь пропорционально температуре в первой степени.

Современная квантовая теория [1—3] объясняет эти факты существованием электронной теплоемкости, которая, по расчетам, пропорциональна температуре. Вблизи абсолютного нуля температуры функция Дебая становится малой по сравнению с электронной теплоемкостью, поэтому теплоемкость тела в этой области температур описывается линейным членом.

При 0° К электроны занимают все энергетические уровни вплоть до предельного уровня — уровня Ферми. Расчеты показывают, что предельная энергия Ферми при 0° К равна:

$$\varepsilon'_0 = \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2m}. \quad (V-8)$$

Эта энергия велика и составляет 5—10 эв. Повышение температуры тела приводит лишь к возбуждению электронов верхних уровней, лежащих в интервале kT . Только эти электроны могут обмениваться тепловой энергией с кристаллической решеткой. Сделав упрощающие предположения, можно ориентировочно подсчитать энергию теплового возбуждения этих электронов и электронную теплоемкость.

Предположив, что плотность электронных уровней во всем интервале энергий одинакова, и учитывая принцип Паули, можно найти среднее расстояние между уровнями [1, 2]. Оно будет равно $\Delta\varepsilon = 2\varepsilon'_0/N$. Теперь нетрудно найти число возбужденных электронов (ΔN) и их тепловую энергию:

$$\Delta N = kT/\Delta\varepsilon \text{ и } \Delta U = 3/2 kT \Delta N.$$

Отсюда электронная теплоемкость будет равна:

$$C_v^e = \frac{d\Delta U}{dT} = \frac{3}{2} \cdot \frac{kRT}{\varepsilon_0} = \gamma T, \quad (V-9)$$

где $\gamma = 3kR/2\varepsilon_0$.

Учитывая, что при низких температурах $kT \ll \varepsilon_0$, найдено: $\Delta N \ll N$. Следовательно, в тепловом обмене с кристаллической решеткой участвует лишь небольшая часть электронов, находящаяся в зоне термического разрыхления. Электронная теплоемкость (V-9) представляет собой теплоемкость этой части электронов твердого тела.

Таким образом, теплоемкость твердого тела может быть представлена в виде суммы двух теплоемкостей:

$$C_v = 3RD(T/\theta) + \gamma T. \quad (V-10)$$

2. ТЕПЛОЕМКОСТЬ СЛОИСТЫХ СТРУКТУР

Квантовая теория теплоемкости цепных и слоистых структур развивалась в последние годы Тарасовым [4—11] и Лифшицем [12, 13]. обстоятельный обзор работ в этом направлении был сделан Черноплековым [14]

Теория теплоемкости, развитая Дебаем, справедлива для гомодинамических структур. Так названы структуры, у которых не наблюдается анизотропии силовых постоянных. График с этой точки зрения относится к гетеродинамическим структурам. Связи между атомами углерода в слое значительно превосходят силы связи между атомами соседних слоев. Тарасов развил теорию тепло-

емкости применительно к таким гетеродинамическим структурам. Основные положения этой теории аналогичны соответствующим положениям теории Дебая, но применяются они не только к трехмерному континууму, но и к одно- и двумерному упругим континуумам. Причем случай трехмерного континуума (теория Дебая) является частным случаем обобщенной теории Тарасова.

В дальнейшем будут описаны две модели, используемые Тарасовым в расчетах теплоемкости и пригодные в той или иной степени для адекватного отражения реальных слоистых структур.

Структуры с не взаимодействующими слоями [4, 6]. Для такого двумерного упругого континуума Тарасов применил отличающуюся от дебаевской формулу для плотности состояний:

$$dZ = 6N(v/v_{\max}^2) dv. \quad (V-11)$$

Используя формулу Планка, можно найти выражение для тепловой энергии рассматриваемой слоистой структуры:

$$U = 6RT \left(\frac{T}{\theta} \right)^2 \int_0^{x_{\max}} \frac{x^2 dx}{e^x - 1}, \quad (V-12)$$

где θ — характеристическая температура двумерного континуума, $x = hv/kT$.

Дифференцируя формулу (V-12), находим молярную теплоемкость при постоянном объеме:

$$C_v = 3R \left[6 \left(\frac{T}{\theta} \right)^2 \times \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} - \frac{2 \frac{\theta}{T}}{e^{\frac{\theta}{T}} - 1} \right]. \quad (V-13)$$

Выражение в квадратных скобках обозначим через $T_2(T/\theta)$. Тогда формула (V-13) записывается более компактно:

$$C_v = 3RT_2(T/\theta). \quad (V-14)$$

Разлагая e^x в ряд и обрывая ряд на втором члене (при $x \rightarrow 0$), легко показать, что в области высоких температур функция $T_2(T/\theta)$ стремится к 1, а $C_v \approx 3R$ (закон Дюлонга и Пти).

В области низких температур ($x \rightarrow \infty$) функцию T_2 можно определить, если вычислить интеграл в формуле (V-13). Его или вычисляют по частям, или, как это делает Тарасов, представляют в виде ряда с бесконечным числом членов и определяют уже сумму этого ряда. Проведя вычисления, получим выражение для теплоемкости слоистых структур при низких температурах

$$C_v = 43,274R(T/\theta_2)^3. \quad (V-15)$$

Таким образом, в области низких температур вместо кубической зависимости (теория Дебая) для слоистых структур Тарасов получил квадратическую зависимость теплоемкости от температуры.

Структуры с взаимодействующими слоями. Дальнейшие исследования показали, что в реальных структурах не всегда можно пренебречь взаимодействием слоев. Учет этого взаимодействия привел к разделению частотного спектра на две части [5, 6, 8, 9]. Тарасов предположил, что частоты колебаний двумерных континуумов занимают не весь интервал частот, а лишь высокочастотную часть — от v_{\max} до v_1 . Другая часть интервала — от v_1 до 0 — занята частотами, с которыми колеблется система связанных между собой двумерных континуумов. Последняя колеблется по законам трехмерного континуума (случай Дебая).

Естественно, что в двух частях частотного спектра плотность состояний будет представлена двумя различными формулами — (V-3) и (V-11). Комбинируя эти выражения, можно найти формулу для числа состояний. Она имеет вид

$$dZ = 6N_1(v_{\max}^2 - v_1^2)^{-1} v dv + 9N_2 v_1^{-3} v^2 dv, \quad (V-16)$$

где $3N_1 + 3N_2 = 3N$. Причем легко показать, что $3N_1 = 3N [1 - (v_1/v_{\max})^2]$ и $3N_2 = 3N (v_1/v_{\max})^2$.

Введем обозначения: $hv_{\max}/k = \theta_2$, $hv_1/k = \theta_3$ и $hv/kT = x$. С учетом этих обозначений выражение (V-16) будет иметь вид

$$dZ = 3N(T/\theta_2)^2 \times [2x dx + 3T/\theta_3 \cdot x^2 dx].$$

Тогда

$$dU = 3RT(T/\theta_2)^2 \times (e^x - 1)^{-1} \times [2x^2 dx + 3T/\theta_3 \cdot x^3 dx].$$

Интегрируя последнее выражение, найдем формулу для тепловой энергии

$$U = \frac{6RT^3}{\theta_2^2} \int_0^{\frac{\theta_2}{T}} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} + \frac{9RT^4}{\theta_2^2 \theta_3} \int_0^{\frac{\theta_3}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (V-17)$$

Для удобства последующих вычислений представим первый интеграл в виде разности двух интегралов с пределами интеграции от 0 до θ_2/T и от 0 до θ_3/T . После этой операции произведем дифференцирование (V-17) по температуре и найдем теплоемкость. Она будет равна:

$$C_v = 3R \left[6 \left(\frac{T}{\theta_2} \right)^2 \int_0^{\frac{\theta_2}{T}} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} - 2 \left(\frac{\theta_2}{T} \right) \left(e^{\frac{\theta_2}{T}} - 1 \right)^{-1} \right] - 3R \left(\frac{\theta_3}{\theta_2} \right)^2 \left[6 \left(\frac{T}{\theta_3} \right)^2 \int_0^{\frac{\theta_3}{T}} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} - 2 \left(\frac{\theta_3}{T} \right) \left(e^{\frac{\theta_3}{T}} - 1 \right)^{-1} \right] + 3R \left(\frac{\theta_3}{\theta_2} \right)^2 \left[12 \left(\frac{T}{\theta_3} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_3}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - 3 \frac{\theta_3}{T} \left(e^{\frac{\theta_3}{T}} - 1 \right)^{-1} \right].$$

Нетрудно заметить, что два первых выражения в квадратных скобках есть функции Тарасова для двумерных континуумов, а третье выражение — функция Дебая для трехмерного континуума. Следовательно,

$$C_v = 3R \left\{ T_2 \left(\frac{\theta_2}{T} \right) - \left(\frac{\theta_3}{\theta_2} \right)^2 \left[T_2 \left(\frac{\theta_3}{T} \right) - T_3 \left(\frac{\theta_3}{T} \right) \right] \right\}. \quad (V-18)$$

Из предыдущего рассмотренного ясно, что при высоких температурах выражение в фигурных скобках будет стремиться к 1, а C_v будет равно $3R$ (закон Дюлонга и Пти). В области низких температур уравнение (V-18) переходит в формулу Дебая (V-7), т. е.

$$C_v = 216R \left(\frac{\theta_3}{\theta_2} \right)^2 \left(\frac{T}{\theta_3} \right)^3 = 216R \left(\frac{T}{\theta_{2,3}} \right)^3, \quad (V-19)$$

где $\theta_{2,3} = \theta_2^{2/3} \theta_3^{1/3}$.

При низких температурах большую роль начинают играть низкочастотные колебания, а высокочастотных возбуждается мало. В результате этого слоистая структура при низких тем-

пературах ведет себя более гомодинамично, что и отражается формулой (V-19), которая справедлива при $T \ll \theta_{2,3}$. Анализ, однако, показывает, что при большом различии характеристических температур за этой

областью со стороны высоких температур наблюдается отклонение от T^3 -закона. Здесь существует интервал температур, где теплоемкость возрастает пропорционально квадрату температуры, так как разность, стоящая в квадратных скобках формулы (V-18), при этих условиях очень мала.

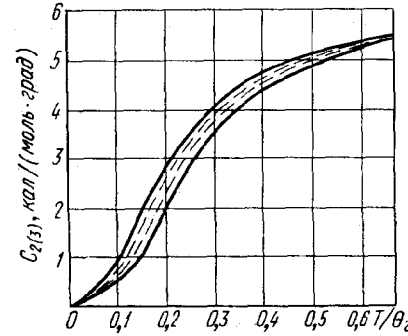


Рис. 30. Зависимость теплоемкости слоистых структур от температуры при разных значениях θ_3/θ_2 ($0 \leq \theta_3/\theta_2 \leq 1$)

Черноплеков [15] вычислил функции Тарасова и составил подробные таблицы теплоемкостей при различных значениях θ_3/θ_2 .

На рис. 30 изображено семейство кривых, передающих зависимость теплоемкости от температуры при разных значениях θ_3/θ_2 [15]. Чем сильнее взаимодействие между слоями, т. е. чем гомодинамичнее структура, тем ниже расположена соответствующая кривая. Верхняя кривая из этого семейства соответствует теплоемкости структуры с невзаимодействующими слоями ($\theta_3/\theta_2 = 0$). Нижняя кривая соответствует предельному случаю трехмерного континуума ($\theta_3/\theta_2 = 1$, мо-

дель Дебая). Промежуточные кривые отвечают различным степеням взаимодействия между слоями ($0 < \theta_3/\theta_2 < 1$).

Лифшиц [12, с. 471], используя результаты работы о теплоемкости тонких пленок и игл при низких температурах исследовал также теплоемкость слоистых структур при низких температурах. В отличие от Тарасова, который не учитывает дисперсию волн, Лифшиц считает, что колебания изгиба плоской системы даже в области длинных волн обладают законом дисперсии, отличным от закона дисперсии колебаний сжатия и растяжения. Критикуя теорию теплоемкости Тарасова, Лифшиц [12, 13] отводит определяющую роль при низких температурах волнам изгиба с необычным законом дисперсии. Из его работ следует, что T^3 -закон характерен не для структур с невзаимодействующими слоями, а обусловлен именно специфическим взаимодействием между слоями. Для разных интервалов температур Лифшиц получил разные температурные зависимости теплоемкости. В области температур, где взаимодействием между слоями можно пренебречь ($T \gg \gg \theta \sqrt{c_{33}/c_{11}}$; $c_{33} \ll c_{11}$),

$$C_v \approx T/\theta, \quad (V-20)$$

где $\theta = hv/2kc$; c — расстояние между слоями; v — средняя скорость распространения упругих волн [$2/v^2 = (1/v_1)^2 + (1/v_2)^2$]; v и v_2 — скорости распространения волн в плоско-

сти слоя $v_1 = \sqrt{c_{66}/\rho}$, $v_2 = \sqrt{c_{11}/\rho}$;

ρ — плотность вещества;

c_{ij} — модули упругости гексагональной структуры в матричном обозначении (см. гл. IV).

С понижением температуры, когда взаимодействие между слоями начинает играть заметную роль, теория предсказывает другие зависимости:

$$C_v \approx \left(\frac{T}{\theta}\right)^2 \text{ для}$$

$$\theta \frac{c_{44}}{c_{11}} \ll T \ll \theta \sqrt{\frac{c_{33}}{c_{11}}}; \quad (V-21)$$

$$C_v \approx \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \text{ для } T \ll \theta \frac{c_{44}}{c_{11}}, \quad (V-22)$$

где c_{11} и c_{33} — модули Юнга в направлении осей x и z соответственно; c_{44} — модуль сдвига в плоскости xz .

Лифшиц указывает, что область квадратичной зависимости может быть достаточно широкой, если выполняется условие $c_{44} \ll c_{33}$, c_{11} .

Температурные интервалы, в которых справедливы предельные законы (V-20)—(V-22), можно ориентировочно оценить, если воспользоваться значениями модулей упругости графита, приведенными на стр. 65. Подсчеты показывают, что зависимость (V-20) справедлива при $T \gg 240^\circ \text{K}$, зависимость (V-21) — в интервале $2,4^\circ \text{K} \ll T \ll 240^\circ \text{K}$, а зависимость (V-22) — при $T \ll 2,4^\circ \text{K}$. Эксперименты в общих чертах подтверждают эти вычисления.

Таким образом, несмотря на различия исходных посылок, отмеченные во взаимной дискус-

сии Тарасова [7, 8] и Лифшица [12, 13], конечные выводы их теорий относительно температурных зависимостей теплоемкости слоистых структур весьма сходны. Однако применение более строгой теории Лифшица к конкретным слоистым структурам и всесторонняя проверка ее затруднены, так как они требуют знания микромеханических характеристик при низких температурах — модулей упругости сильно анизотропного вещества. Тем не менее, Ицкевич и Конторович [16] сделали попытку обойти эти трудности и применили теорию Лифшица для расчетов низкотемпературной теплоемкости графита.

3. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ГРАФИТОВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Низкотемпературная теплоемкость графита в последнее время подвергалась многочисленным экспериментальным и теоретическим исследованиям [4, 8, 10, 16—36]. Обсуждению результатов некоторых из этих исследований посвящены обзорные работы Черноплекова [14], Кеезома и Пирлмана [36], Блэкмана [37], Морозова и Пекальна [38] и Коматсу [39].

Для аппроксимации экспериментальных результатов по температурным зависимостям теплоемкости было предложено много разнообразных аналитических выражений, однако большинство из них оказались справедливыми лишь для частных случаев. Известно, что еще Нернст [40] пользовался двучленной формулой с двумя эйнштейновскими характеристиче-

скими температурами, изображая температурный ход теплоемкости графита. Позднее эту задачу решал Манус [41]. Он ввел в формулу температурной зависимости теплоемкости графита две дебаевские температуры θ_{\parallel} и θ_{\perp} *, характеризующие колебания в направлении гексагональной оси и в направлении, перпендикулярном к ней. По Магнусу характеристические температуры были равны $\theta_{\perp} = 2280^\circ \text{K}$ и $\theta_{\parallel} = 760^\circ \text{K}$.

Герни [18] подтвердил вывод Тарасова о квадратичной зависимости теплоемкости графита от температуры, но он считает, что графитовый слой имеет $2N$ колебательных степеней свободы и при низких температурах возбуждаются только колебания, перпендикулярные слою, т. е. одна треть всех колебаний. Исходя из этого, он заменяет предельный закон Тарасова (V-15) другим, а именно:

$$C_v = 9,6R (T/\theta)^2. \quad (V-23)$$

В работе [8] Тарасов редуцировал формулу (V-15) умножением на коэффициент $1/3$ ($2N/3N$) и привел ее к виду (V-23). Вычисленные Герни характеристические температуры имели следующие значения: $\theta_2 = 2100^\circ \text{K}$ и $\theta_3 = 614^\circ \text{K}$.

Крамхансл и Брукс [20] нашли, что T^2 -закон выполняется в интервале 15 — 80°K , и показали, что экспериментальные данные по теплоемкости графита в области 15 — 1000°K хо-

* В теории Тарасова этим температурам соответствуют характеристические температуры $\theta_2 = \theta_{\perp}$ и $\theta_3 = \theta_{\parallel}$. Иногда их еще обозначают как $\theta_a = \theta_2$ и $\theta_c = \theta_3$ [37].

рошо описываются формулой, основанной на делении колебаний решетки на два типа. Колебания первого типа связаны со смещениями атомов углерода в плоскости слоя. Им соответствует характеристическая температура $\theta_2 = 2500^\circ \text{K}$. Ко второму типу относятся колебания атомов в направлении, перпендикулярном плоскости слоя. Им соответствует характеристическая температура $\theta_3 = 900^\circ \text{K}$.

Вычисленные и экспериментальные значения теплоемкости графита представлены в табл. 15.

Т а б л и ц а 15
Теплоемкость, кал/(моль·град), графита в интервале температур 25—1000° K [20]

Температура, °K	Экспериментальные значения	Вычисленные значения
25	0,0295	0,0226
50	1,2100	0,1020
100	0,4000	0,4000
200	1,1900	1,2800
300	2,0500	2,1600
400	2,8400	2,9000
600	3,9600	4,0000
800	4,6600	4,6200
1000	5,0400	5,0200

Де Сорбо и Тайлер [19] измерили теплоемкость искусственного графита высокой степени чистоты в интервале 13 — 300°K . При температурах 13 — 54°K теплоемкость возрастает пропорционально квадрату температуры. Абсолютные значения теплоемкости сходны с результатами работы [20].

В работе [26] де Сорбо сравнил теплоемкость искусственного графита CS с теплоемкостью цейлонского графита в интервале температур 17 — 300°K .

Средний размер кристаллитов в цейлонском графите составлял более 400 Å. В искусственном графите средний размер кристаллитов был почти вдвое меньше (230 Å). Различиями в размерах кристаллитов этих двух графитов автор объясняет обнаруженные различия в значениях теплоемкости.

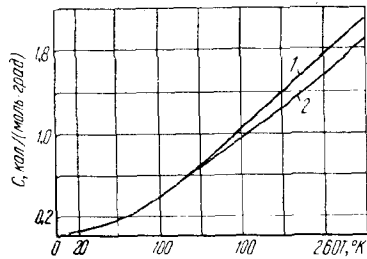


Рис. 31. Зависимость теплоемкости ачесоновского 1 и цейлонского 2 графитов от температуры

Экспериментальные результаты графически представлены на рис. 31, на котором изображена температурная зависимость теплоемкости графитов [19, 26]. Эти данные послужили основой для расчета термодинамических функций графита — энтропии, энтальпии и потенциала Гиббса (см. гл. VI).

Рубцов [42] рассмотрел решетку графита как совокупность плоских гексагональных решеток, слабо взаимодействующих между собой. Полагая, что теплоемкость решетки графита равна сумме теплоемкостей, обусловленных вертикальными и горизонтальными колебаниями, он вычислил отдельно функции плотности частот этих колебаний и теплоемкости, приходящиеся на долю этих коле-

баний. При этом характеристические температуры подобраны им так, чтобы обеспечивалось наилучшее совпадение теоретически рассчитанной теплоемкости с данными экспериментов. Полагая $\theta_a = 2750^\circ \text{K}$ и $\theta_c = 1050^\circ \text{K}$, Рубцов добивается хорошего совпадения расчетных и экспериментальных данных в интервале температур 50—600° К (табл. 16).

Таблица 16
Теплоемкость, кал/(моль·град), графита в интервале температур 25—600° К [42]

Температура, °К	Экспериментальные значения	Вычисленные* значения
25	0,0295	0,034
50	0,1210	0,137
100	0,4000	0,450
200	1,1900	1,210
300	2,0500	2,000
400	2,8400	2,780
600	3,9600	3,940

* Вычисления произведены на электронно-вычислительной машине.

Бергенлид и др. [23] исследовали теплоемкость графита в двух интервалах: от 1,5 до 4,1° К и от 7,7 до 90° К. Из их данных следует, что теплоемкость графита ниже 10—15° К пропорциональна T^n ($n = 2,4$).

Де Сорбо [25], Де Сорбо и Николс [35] измеряли теплоемкость графитов разной природы в интервале температур 1,3—20° К. В работе [25] было показано, что теплоемкость реакторного графита Н-СS-II в интервале 1,5—3° К описывается уравнением типа

$$C = AT^3 + \gamma T, \quad (V-24)$$

где $\gamma = 1,1 \cdot 10^{-5}$ кал/(моль × град²).

Решеточная часть теплоемкости графита описывается членом AT^n , причем степень меняется от величины $n \approx 3$ при 3° К до $n \approx 2$ при 20° К.

Теплоемкость образца графитированной сажи SA-25 значительно больше, чем образца реакторного графита. Тем не менее, в интервале температур 1,5—4,2° К она описывается аналогичным уравнением с $\gamma = 3,8 \cdot 10^{-5}$ кал/(моль·град²).

В более поздней работе Де Сорбо и Николс [35] изучали влияние степени искаженности структуры графита на температурную зависимость теплоемкости в тех же пределах температур. Исследованию подвергались три образца графита: реакторный графит (Н-СS-II), графитированная ламповая сажа (SA-25) и канадский естественный графит (CNG). Четвертый образец — борированный канадский графит (CNG-B) исследовали лишь при гелиевых температурах.

Канадский графит имел крупнокристаллическое строение. Ширина его чешуек достигала приблизительно 100 мкм. Общая зольность была менее 0,05%. Средний размер кристаллитов реакторного графита составлял 240 Å. Они имели незначительные искажения. Зольность этого графита 0,4%. Наиболее искаженная структура была у графитированной ламповой сажи. Средний размер кристаллитов этого образца был равен 110 Å. По данным работы [35, с. 367—379], кристаллиты графитированной ламповой сажи имели 125 Å по направлению

оси c и 90 Å по направлению оси a . Зольность образца не превышала 0,05%.

Графически полученные экспериментальные результаты представлены на рис. 32 и 33. Из них следует, что кривая, изображающая температурную

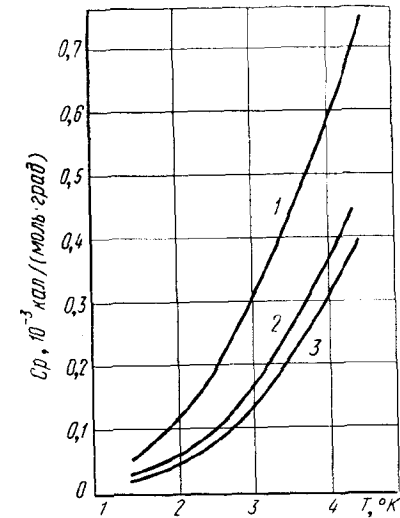


Рис. 32. Зависимость теплоемкости различных графитов от температуры (1,3—4,2° К):

1 — SA-25; 2 — H-CS-II; 3 — CNG

зависимость теплоемкости графита с искаженной структурой, неизменно располагается выше, чем аналогичная кривая, характерная для графита с более совершенной структурой. Кривая 2 на рис. 32 сходна с аналогичной зависимостью, полученной Уэббом и Уилксом [24].

Изображая графически зависимость $(C/T) = f(T^2)$, Де Сорбо и Николс вычисляют электронную теплоемкость графита. Коэффициент γ при этом равен $0,6 \times 10^{-5}$ кал/(моль·град²).

Представляя экспериментальные результаты в логарифмических координатах, авторы показывают, что температурную зависимость теплоемкости графита можно описать уравнением: $C_p = AT^n$. Вычисленные значения показателя n для исследованных образцов графита

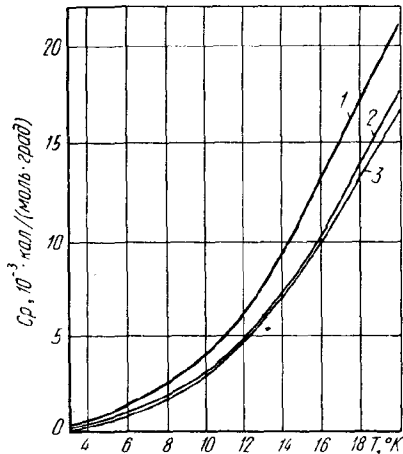


Рис. 33. Зависимость теплоемкости различных графитов от температуры (3—20° К):

1 — SA-25; 2 — H-CS-II; 3 — CNG

в двух интервалах температур приведены в табл. 17.

Кеезом и Пирлман [27] измерили теплоемкость чистого по-

ликристаллического графита в интервалах температур 1,063—4,392° К и 9,20—20,36° К. Они полагали, что ниже 2° К теплоемкость можно представить в виде суммы двух составляющих — решеточной и электронной теплоемкостей, т. е. $C = C_{реш} + C_{эл}$. Экспериментальные результаты указанные авторы выразили аналитически следующими формулами:

$$C = 0,0325T^3 + 0,031T \text{ (ниже } 2^\circ \text{ К);}$$

$$C = 0,115T^2 + 0,031T - 0,237 \text{ (2,25 — 4,5° К);}$$

$$C = 0,208T^2 - 6,8 \text{ (10 — 20° К).}$$

Результаты, полученные Кеезомом и Пирлманом, хорошо соответствуют данным работы [23]. Ниже 2° К результаты качественно согласуются с расчетами Коматсу и Нагамия [17]. Температура перехода от T^2 -к T^3 -закону близка к температуре, указанной Коматсу [28]. Однако последнее совпадение нельзя принимать во внимание, так как автор работы [28] специально согласовывал свои расчеты с экспериментальными результатами Бергенлида и др. [23].

Коматсу [28] улучшил полуконтинуальную теорию теп-

лоемкости графита [17]. Он учел взаимодействие между слоями графита. При этом колебания атомов в решетке графита подразделяются на три вида: продольные и поперечные колебания атомов в слое и поперечные межслоевые колебания. Взаимодействие между слоями учитывается введением упругого модуля сдвига c_{44} . Колебания третьего типа, которые связаны с модулем упругости c_{44} , существенны при весьма низких температурах. Они изменяют функцию распределения частот. При низких температурах она становится пропорциональной квадрату частоты, что приводит к T^3 -закону теплоемкости. При температурах выше 15° К (область умеренно низких частот) функция распределения пропорциональна частоте, что приводит к T^2 -закону теплоемкости.

По теории Коматсу отклонение от квадратичной температурной зависимости должно уже наблюдаться при температуре 26,7° К, хотя переход к T^3 -закону должен происходить ниже 2,13° К. Автор теории сравнивает расчеты с экспериментальными результатами работы [23]. Он считает, что в интервале температур 15—60° К, где справедлива квадратичная температурная зависимость теплоемкости, совпадение расчетных и экспериментальных данных удовлетворительно. Выше 60° К наблюдается расхождение результатов, которое он объясняет недостатками континуальной модели. Расхождение наблюдается и ниже 15° К. Для улучшения согласования результатов расчета и эксперимен-

та ниже 15° К Коматсу предлагает использовать вдвое большее значение модуля сдвига c_{44} , чем полученное в работе ($0,781 \cdot 10^{10}$ дин/см²).

Как уже отмечалось, Ицкевич и Конторович [16] применили теорию Лифшица [12, 13] для расчета низко температурной теплоемкости графита

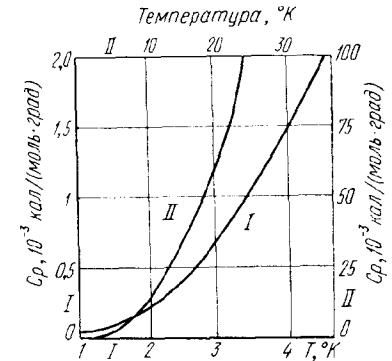


Рис. 34. Зависимость теплоемкости графита от температуры

и сравнили результаты вычислений с экспериментальными данными Кеезома и Пирлмана [27]. Сравнение показало, что расхождение во всей температурной области не превышает 10—15%. При этом авторы полагают, что неполное совпадение может быть еще связано с ошибками, допущенными при выделении из теплоемкости линейного члена (электронного вклада в теплоемкость).

На рис. 34, I графически представлены результаты работы [16]. На графике нанесены также экспериментальные данные исследователями [27]. Значения C_p на рис. 34 и 35 даны в дж/(моль·град).

Таблица 17
Значения показателя n в формуле AT^n , изображающей температурную зависимость теплоемкости графитов

Материал образца	1,4—4,2° К		9,0—20,4° К	
	n (суммарная)	n (решеточная)	n (суммарная)	n (решеточная)
Канадский графит	2,6	3,0	2,3	2,3
Борированный канадский графит . .	2,6	—	—	—
Реакторный графит	~2,5	~2,7	~2,4	2,4
Графитированная ламповая сажа . .	2,2	2,1	2,2	2,1

Из рис. 32 и 33 видно, что кривые, изображающие температурную зависимость теплоемкости графитов разной природы, не совпадают. Оказалось, что образцы графита, состоящие из кристаллитов малых размеров и с большим количеством дефектов, обладают большей теплоемкостью¹. Для объяснения указанных фактов Боуман, Крамхансл и Коматсу [35, с. 367, 380] высказали предположение, что упругие константы кристаллов зависят от размеров последних. Они считают, что образцам с меньшими размерами кристаллитов должны быть приписаны меньшие значения модулей упругости. Особенно сильно дефектность структуры, по мнению авторов, уменьшает модуль сдвига c_{44} . Чтобы объяснить температурную зависимость теплоемкости графитированной ламповой сажи SA-25, Боуман и Крамхансл приравнивают модуль c_{44} к нулю, в то время как для канадского естественного графита значение модуля c_{44} принимается равным $2,3 \cdot 10^{10}$ дин/см².

¹ Влияние дисперсности материала на его теплоемкость исследовал Хоконов [43]. Этот эффект рассчитан им в приближении теории Дебая—Тарасова. Он считает, что колебательный спектр необходимо ограничивать не только сверху (максимальная дебаевская частота), но и снизу, так как в теле конечных размеров не могут существовать волны, длина которых значительно превышает бы размеры тела. Влияние дефектов кристаллической решетки на теплоемкость металлов при низких температурах исследовали Перваков и Хоткевич [44]. Они отмечают, что теплоемкость растет с увеличением дефектов. По природе теплоемкости определено уменьшение дебаевской температуры при деформации металлов.

Аналогичным образом Коматсу [35, с. 380] подбирает значения модулей c_{33} и c_{44} , чтобы получить лучшее согласие выводов теории с экспериментальными результатами. При этом, как правило, оказывается, что меньшие значения модулей приписываются образцам, которые имеют кристаллиты меньших размеров и много дефектов. Коматсу получает следующие значения модуля c_{44} : $4,05 \times 10^{10}$ дин/см² для канадского естественного графита, $2,92 \times 10^{10}$ дин/см² для реакторного и $0,702 \cdot 10^{10}$ дин/см² для графитированной ламповой сажи.

Он считает также, что решеточную низкотемпературную теплоемкость можно описать формулой $C_{реш} = AT^n$. Показатель n для канадского естественного графита возрастает с понижением температуры, но он не становится равным 3, как это утверждают Де Сорбо и Николс (см. табл. 17), даже при самых низких температурах наблюдения ($\sim 1^\circ$ К). Коматсу полагает, что в интервале $1,4—4,2^\circ$ К $n = 2,8$ (канадский графит). Однако Боуман и Крамхансл считают, что для совершенного графита ниже приблизительно 10° К T^3 -закон все-таки выполняется, что согласуется, по их мнению, с теорией. Установив связь между температурой перехода и модулем c_{44} , они делают вывод, что в связи с уменьшением c_{44} понижается и температура перехода от T^2 - к T^3 -закону у несовершенных графитов.

Флубахер и др. [45] считают, что для правильного аналитического описания эксперимен-

тальных результатов, полученных Де Сорбо и Николсом, в формулу теплоемкости необходимо ввести член BT^2 в соответствии с поверхностной моделью Монтролла¹. По их мнению, низкотемпературную теплоемкость графитов разной природы можно описать одной формулой:

$$C = \gamma T + AT^3 + BT^2, \quad (V-25)$$

где γ и A — постоянные, одинаковые для всех графитов, равны соответственно $0,3 \cdot 10^{-5}$ и $6,27 (\pm 0,06) 10^{-6}$; B — постоянная, специфичная для каждого образца графита.

Хоувен и Кеэзом [47] исследовали теплоемкость различных графитов в интервале температур $0,4—2^\circ$ К с целью проверки теоретических положений Коматсу, Боумана и Крамхансла, с одной стороны, Флубахера — с другой. Измерялась теплоемкость четырех образцов.

Естественный мадагаскарский графит имел размер кристаллитов более 100 мкм. Средний размер кристаллитов реакторного графита составлял 240 Å. Дефектность структуры этих двух графитов была очень мала. Размер кристаллитов графитированной ламповой сажи в направлении осей c и a составлял соответственно 125 и 90 Å. Несколько большие

¹ Монтролл [46], принимая во внимание отношение поверхности частиц к их объему, разработал поверхностную модель, которая дает дополнительный вклад в теплоемкость, пропорциональный квадрату температуры.

размеры кристаллитов в этих направлениях имел образец пиролитического графита (265 и 200 Å). В структуре графитированной ламповой сажи обнаруживалось много дефектов, еще больше их было в структуре пирографита.

Экспериментальные данные графически представлены на рис. 35 в виде зависимости C/T от T^2 .

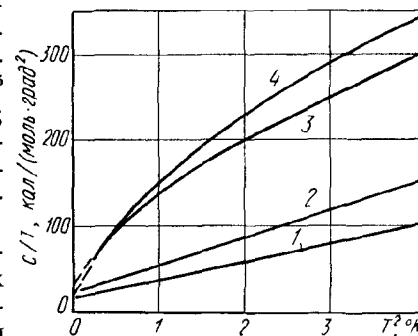


Рис. 35. Зависимость C/T различных графитов от T^2 :

1 — мадагаскарский графит; 2 — реакторный графит; 3 — графитированная ламповая сажа; 4 — пирографит

Для первых двух графитов ниже 1° К теплоемкость можно описать формулой (V-24). Выше 1° К обе кривые начинают отклоняться немного от прямой линии, что указывает на переход в область квадратичной зависимости теплоемкости. Для случая пирографита и графитированной ламповой сажи оказывается, что этот переход к T^2 -закону начинается при более низких температурах.

Постоянные A и γ для мадагаскарского графита равны 277 эрг/(моль·град⁴) и 138 эрг/(моль·град²). Эти значения характерны для чистых моно-

кристаллов графита. Последняя цифра близка к теоретически рассчитанной — $126 \text{ эрг}/(\text{моль} \times \text{град}^2)$. Дебаевская температура, вычисленная из значения A , равна 413°K .

Для реакторного графита $\gamma = 233 \text{ эрг}/(\text{моль} \cdot \text{град}^2)$. Хотя и с небольшой точностью, но можно оценить γ образцов графитированной ламповой сажи и пирографита. Эти значения равны соответственно 300 и $200 \text{ эрг}/(\text{моль} \cdot \text{град}^2)$. По-видимому, возникновение донорных и акцепторных уровней, связанное с дефектами структуры и примесями, приводит к смещению уровня Ферми в область большей плотности состояний, что и приводит к возрастанию γ , так как γ обратно пропорциональна энергии Ферми [1].

При обсуждении решеточной теплоемкости графита Хоувен и Кеезом рассматривают три вида колебаний решетки: 1) поперечные плоскостные; 2) продольные плоскостные; 3) внеплоскостные или изгибовые. Они приходят к выводу, что для больших совершенных монокристаллов T^3 -закон выполняется при температуре ниже 2°K . Между 2 и 20°K существует переходная область, где член с T^2 играет большую роль, чем член с T^3 (последний член мал). Выше 20°K теплоемкость графита пропорциональна квадрату температуры.

Далее Хоувен и Кеезом показывают, что если бы была справедлива поверхностная модель Флубахера и др., согласно которой дополнительный вклад в теплоемкость обратно пропорционален величине кристалли-

тов, то теплоемкости реакторного и пиролитического графитов должны бы быть почти одинаковыми. Эксперимент, однако, показывает, что они различны (см. рис. 35). Отжиг пирографита при высоких температурах (2773°K) приводит к уменьшению удельной теплоемкости на 50%. Кристаллиты при этом не могут значительно увеличиться, так как они уже относительно велики. Следовательно, наблюдаемое при отжиге уменьшение теплоемкости не может быть объяснено моделью Флубахера и др.

Таким образом, заканчивая рассмотрение вопросов о низкотемпературной теплоемкости графита, можно сделать следующие выводы:

1) при самых низких температурах (до 2°K) теплоемкость графита с совершенной структурой можно описать формулой (V-24);

2) при температурах выше 20°K становится справедливым квадратичный закон теплоемкости;

3) между этими температурами существует промежуточная область (2 — 20°K), где показатель степени в члене, соответствующем решеточной теплоемкости, уменьшается с повышением температуры от 3 до 2.

4. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ГРАФИТОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Высокотемпературная теплоемкость графитов изучалась не так интенсивно, как теплоемкость при низких температурах. С научной точки зрения большой интерес представляют

тепловые свойства твердых тел в низкотемпературной области, поэтому вполне естественно, что многочисленные теоретические и экспериментальные исследования были посвящены низкотемпературной теплоемкости. Однако в последнее время интерес к теплоемкости графита при высоких температурах возрос в связи с использованием графитов в качестве высокотемпе-

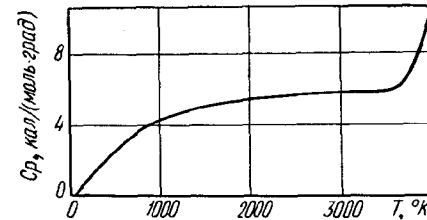


Рис. 36. Зависимость теплоемкости искусственного графита от температуры

ратурных конструкционных материалов.

Рейзор и Маккилленд [48] исследовали тепловые свойства графита, молибдена и тантала при высоких температурах вплоть до температур разрушения материала. Они измерили теплоемкость четырех типов искусственных графитов. Экспериментальные результаты их работы представлены на рис. 36 кривой, изображающей температурную зависимость теплоемкости графита. Кривая получена с точностью $\pm 5\%$. Аналогичная зависимость приведена в обзоре Блэкмана [37]. Часть кривой, ниже 1100°K , построена по опубликованным экспериментальным данным.

В соответствии с законом Дюлонга и Пти теплоемкость графита при высоких температурах

достигает предельного значения $6 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{град})$ или $0,5 \text{ кал}/(\text{г} \cdot \text{град})$. Насыщение наблюдается при температурах более 2473°K (выше дебаевской температуры для графита). Однако выше 3573°K теплоемкость графита резко возрастает и становится больше $12 \text{ кал}/(\text{моль} \times \text{град})$ [37].

Анализ зависимости приращения теплоемкости, т. е. избыточной теплоемкости по сравнению с классическим значением, от температуры показал, что приращение теплоемкости пропорционально $\exp(-E/kT)$, где k — постоянная Больцмана, E — энергия активации, равная $7,7 \text{ эв/атом}$.

Нетрудно заметить, что полученная величина энергии активации приблизительно совпадает с теплотой испарения атомов углерода ($7,4 \text{ эв/атом}$). Это обстоятельство, по-видимому, позволяет связать возрастание теплоемкости графита при высоких температурах с процессами образования дефектов кристаллической решетки — вакансий [37, 48].

Предполагая, что избыточная теплоемкость обусловлена вакансиями в графите, авторы [48] подсчитывают концентрацию вакансий в графите при температуре сублимации (3923°K). Она оказалась равной $0,5\%$ (ат.).

Рост концентрации вакансий (дырок) с температурой можно рассматривать как аморфизацию твердого тела, которая предшествует его плавлению. Френкель указывает, что вблизи температуры плавления число дырок может достигать при-

близительно 1% по отношению к общему числу атомов [49]. Рейзор и Макклилленд выражают аналитически температурную зависимость теплоемкости графита выше 2473° К. Выведенное ими уравнение имеет вид

$$C_p = 2,17 + (19,65 \cdot 10^{16}/T^2) \times \exp(-8,9 \cdot 10^4/T). \quad (V-26)$$

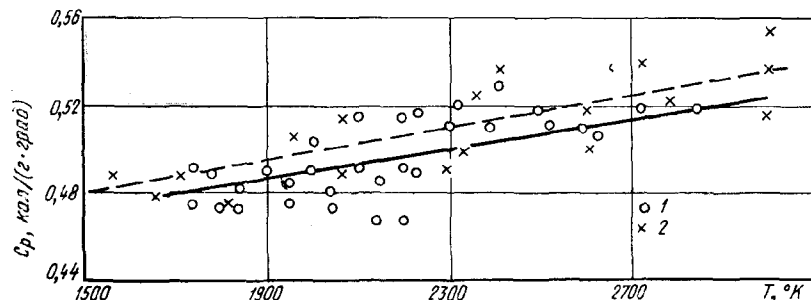


Рис. 37. Зависимость удельной теплоемкости графита от температуры: 1 — Крафтмахер и Шестопап; 2 — Рейзор и Макклилленд

Формула (V-26) довольно хорошо описывает полученные экспериментальные результаты.

Крафтмахер и Шестопап [50] измерили теплоемкость пяти образцов спектрально чистого графита в интервале температур 1750—2850° К. Точность измерений в их опытах составляла ±5%. Экспериментальные результаты представлены на рис. 37, 1. Для сравнения на рисунок (кривая 2) нанесена часть результатов работы [48]. Некоторое расхождение опытных данных работ [48] и [50], по-видимому, связано с условиями получения исследуемых образцов.

Иногда температурную зависимость теплоемкости выражают степенными рядами, что очень облегчает последующие вычис-

ления термодинамических характеристик твердых тел. Для графита в довольно широком интервале хорошо выполняется формула Майера и Келли [54]:

$$C_p = a + bT + cT^{-2}, \quad (V-27)$$

где a , b и c — постоянные, их значения в температурном интервале 298—2500° К приве-

дены ниже [53]: $a = 4,10$ кал/(моль·град); $b = 1,02 \cdot 10^{-3}$ кал/(моль·град²), $c = -2,10 \cdot 10^5$ кал×град/моль.

5. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ВРЕМЕНИ ОБРАБОТКИ НА ТЕПЛОЕМКОСТЬ УГЛЕРОДИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Наблюдаемое расхождение экспериментальных результатов по теплоемкости графитов, полученных различными исследователями, обусловлено, как правило, предысторией графитовых образцов. Особенно ярко об этом свидетельствует работа Де Сорбо и Николса [35]. Еще большие различия в теплоемкостях имеются у углей, коксов и графитов. Обширные экспериментальные данные

по этому вопросу приведены в работах Ван Кревелена и Шуера [55] и Агроскина [56—58].

Касаточкин с сотрудниками [59—62] исследовали изменение теплоемкости нефтяного крекингового кокса, канальной и термической саж в зависимости от температуры их графити-

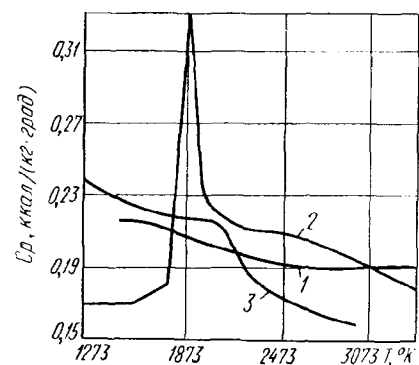


Рис. 38. Зависимость удельной теплоемкости углеродистых порошков от температуры обработки: 1 — термическая саж; 2 — канальная саж; 3 — нефтяной кокс

зации. Измерения были проведены при комнатных температурах на порошках. Размер частиц кокса составлял 0,2—0,5 мм, а частиц саж — меньше микрона. Экспериментальные результаты графически представлены на рис. 38.

Авторы полагают, что до 2073° К относительно пологий ход уменьшения теплоемкости связан с ростом углеродистых слоев за счет деструкции боковых радикалов, хотя пространственная сетка, образованная валентными связями, при этом сохраняется. Кроме того, часть периферийных радикалов не входит в пространственную сет-

ку и связана только с отдельными ароматическими слоями. Они образуют «бахрому». Естественно, что последняя дает дополнительный вклад в величину теплоемкости. Падение теплоемкости в интервале температур 2073—2273° К авторы связывают с процессом сращивания соседних слоев.

Замолуев, Муханова и Тайц [63], изучая изменение теплоемкости различных углей, подвергнутых термообработке до температур 2623° К, показали, что теплоемкость, действительно, почти линейно уменьшается с увеличением размера углеродистого слоя. Однако резкое падение теплоемкости графитируемого нефтяного кокса, описываемое в работах [59—62], по-видимому, связано не столько со сшиванием слоев, сколько с возникновением и развитием трехмерной структуры графита. Получающийся при такой трактовке сдвиг предельной температуры, при которой обычно начинают формироваться кристаллы графита [64]*, в сторону более низких температур обработок можно объяснить особенностями графитации углеродистых порошков.

Только уменьшение теплоемкости кокса, обработанного выше 2273° К, обусловлено, по мнению авторов [61], сближением углеродных слоев в процессе их азимутальной ориентации.

На рис. 39 представлена зависимость теплоемкости от степени графитации γ [59, 61].

* См. также Шулепов С. В. Канд. диссертация. Челябинск, 1953.

Степень графитации была вычислена по следующей формуле:

$$\gamma = (3,425 - d_{(002)})/0,069, \quad (V-28)$$

где $d_{(002)}$ — межслоевое расстояние в исследуемом углеродистом материале.

на графитацию в том же направлении, что и температура, но действие времени менее значительно, чем температуры.

Кокс, обработанный при 2273° К в течение 3 ч, имел значительно большую теплоемкость, чем

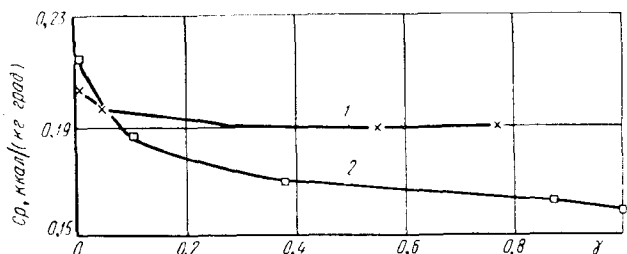


Рис. 39. Изменение удельной теплоемкости углеродистых порошков в зависимости от степени графитации:

1 — термическая сажка; 2 — нефтяной кокс

Касаточкин с сотрудниками исследовали также влияние времени изотермической выдержки на теплоемкость графитируемого углеродистого материала.

кокс, обработанные при более высоких температурах в течение 10 мин.

Автор и Смирнова исследовали зависимость теплоемкости прессованных образцов из крекингового кокса от их темпера-

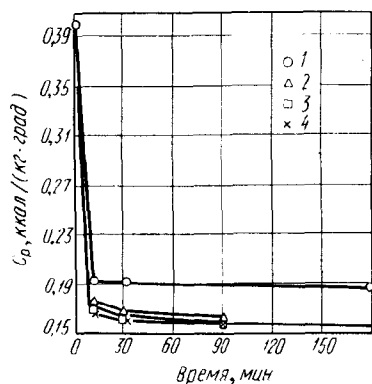


Рис. 40. Изменение удельной теплоемкости крекингового кокса в зависимости от времени изотермической выдержки, °К:

1 — 2273; 2 — 2673; 3 — 2873; 4 — 3073

Полученные данные изображены на рис. 40 [60].

Анализируя приведенные кривые, можно прийти к выводу [65], что время влияет

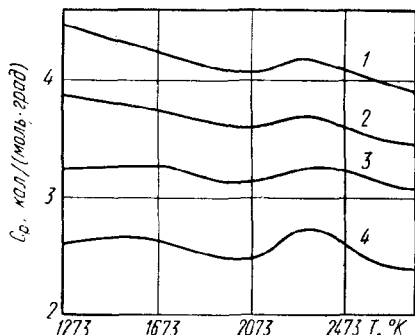


Рис. 41. Зависимость теплоемкости углеродистых тел от температуры обработки при различных температурах измерения, °К:

1 — 673; 2 — 573; 3 — 473; 4 — 380

туры обработки при разных температурах измерения. Экспериментальные результаты графически представлены на рис. 41, где по оси ординат

откладывается теплоемкость, а по оси абсцисс — температура обработки. Каждая кривая из приведенного семейства относится к определенной температуре измерения.

Сравнение полученных результатов с экспериментальными данными работ [61, 66] показывает, что эти результаты имеют некоторые особенности.

Установлено, что на предкристаллизационной стадии графитации теплоемкость углеродистого вещества проходит через минимум. По-видимому, наблюдаемый первый спад теплоемкости обусловлен ростом слоев атомов углерода. На это указывает обнаруженное почти линейное уменьшение теплоемкости с возрастанием размера слоев [62]. Некоторое разупорядочение структуры и формирование турбостратной фазы углеродистого вещества приводят к увеличению его теплоемкости. Вторичный спад теплоемкости обусловлен возникновением и развитием трехмерной структуры графита [67].

6. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ТЕПЛОЕМКОСТЬ ПЕРЕХОДНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА

Принимая во внимание расчеты температурных зависимостей теплоемкости для моделей твердых тел со слоистой структурой, а также экспериментальные результаты по низкотемпературным теплоемкостям графитов, можно предполагать, что теплоемкость переходных форм углерода будет расти с температурой, но по абсолютной ве-

личине она должна быть больше, чем теплоемкость графита при тех же температурах.

Автор [67], используя методы сравнительного расчета, вычислил температурные зависимости теплоемкости, энтропии и энтальпии различных углеродистых материалов, прошедших термическую обработку от 1273 до 2773° К. В работе показано, что теплоемкость переходных форм углерода при всех исследуемых температурах действительно выше теплоемкости искусственного графита при тех же температурах, однако, оказалось, что зависимость теплоемкости монолитных образцов от температуры их обработки сложнее, чем это установлено в работах [59—62, 66].

Автор и Смирнова экспериментально исследовали температурные зависимости теплоемкости прессованных образцов, изготовленных из различных коксов со связующим (каменноугольным пеком) и термически обработанных в лабораторных условиях при 1273—2773° К.

Результаты измерений теплоемкости образцов из крекингового нефтяного кокса при разных температурах представлены в табл. 18.

Из таблицы следует, что теплоемкость графитированных образцов действительно меньше теплоемкости углеродистых образцов, обработанных при 1273° К, причем эта закономерность сохраняется при всех исследованных температурах измерения. Аналогичные результаты при исследовании других углеродистых материалов получены Ярмошкиной [68].

Таблица 18

Влияние температуры на теплоемкость углеродистых материалов (наполнитель—крекингвый кокс)

Температура обработки, °К	Теплоемкость ккал/(кмоль·град), при температуре измерения, °К				
	338	373	473	573	673
1273	2,27	2,36	3,28	3,87	4,37
1473	2,27	2,51	3,29	3,72	4,25
1723	2,20	2,61	3,35	3,71	4,12
1923	1,94	2,29	3,19	3,46	4,00
2123	2,04	2,34	3,10	3,6	3,94
2273	2,23	2,47	3,24	3,66	4,18
2473	2,01	2,52	3,28	3,65	3,84
2623	1,73	2,44	3,17	3,53	3,72
2773	2,076	2,36	3,15	3,46	3,89

Правда, абсолютные значения теплоемкости изученных его материалов были несколько выше.

7. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ПОДОБИЯ ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ УГЛЕРОДИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Попытка применить методы сравнительного расчета для вычисления термодинамических характеристик углеродистых веществ была предпринята автором в работе [67]. В ней указанные характеристики рассчитывались по температурным зависимостям коэффициентов теплового расширения углеродистых образцов.

Применяя метод подобия и используя исследованные температурные зависимости теплоемкости углеродистых материалов (см. табл. 18), можно вычислить с достаточной точ-

ностью высокотемпературные теплоемкости последних, не поддаваясь измерениям.

Согласно методу подобия [69, 70], для вычисления теплоемкости вещества при какой-либо температуре необходимо знать ее численное значение хотя бы при одной температуре. Тогда по известной температурной зависимости теплоемкости другого вещества, подобного первому, рассчитываются искомые теплоемкости при разных температурах.

Ранее отмечалось, что зависимости теплоемкости от температуры можно представлять степенными рядами вида

$$C_p = \sum_n a_n T^n \quad (V-29)$$

Пусть формула (V-29) описывает известную температурную зависимость теплоемкости какого-либо вещества, например, графита. Предположим, что аналогичной формулой можно описать зависимость теплоемкости от температуры другого углеродистого вещества:

$$C'_p = \sum_n a'_n T_1^n \quad (V-30)$$

Вычислим разность теплоемкостей:

$$\begin{aligned} C'_p - C_p &= \\ &= \sum_n (a'_n T_1^n - a_n T^n) = \\ &= \sum_n (a'_n - a_m^n a_n) T_1^n, \quad (V-31) \end{aligned}$$

где $a_m = T/T_1$ — модуль подобия.

Последняя величина находится из условия $C_p = C'_p$, т. е. теплоемкость одного вещества (C_p) при температуре T равна

теплоемкости другого вещества (C'_p) при температуре T_1 . Тогда

$$a'_n = a_m^n a_n \quad (V-32)$$

Таким образом, зная модуль подобия и коэффициенты ряда (V-29), можно вычислить искомые коэффициенты ряда (V-30). Модуль подобия вычисляется аналитически или графически.

Ниже рассчитаны высокотемпературные теплоемкости пресованных образцов из крекингвого нефтяного кокса, термически обработанных в интервале температур 1473—2773° К. Для вычисления модулей подобия взяты экспериментальные результаты из табл. 18.

Зависимость теплоемкости графита от температуры в широком температурном интервале выражается формулой (V-27). Заметим, однако, что вычисленные по ней значения теплоемкости графита несколько отличаются от приведенных в работе [71] и данных Россини [72]. Эти различия достигают 10% в области 400—500° К. При более высоких температурах расхождение кривых значительно уменьшается.

Учитывая формулы (V-27) и (V-32), зависимость теплоемкости от температуры всех исследуемых материалов можно представить одной обобщенной формулой:

$$C_p = a + a_m b T + a_m^{-2} c T^{-2},$$

где a , b и c — коэффициенты;

a_m — модуль подобия, зависящие от температуры обработки углеродистых образцов.

Обозначим

$$a_m b = b_1 \text{ и } a_m^{-2} c = c_1.$$

Тогда

$$C_p = a + b_1 T + c_1 T^{-2}. \quad (V-33)$$

Модули подобия для каждой температуры обработки определены графически. Вычисленные значения коэффициентов a , b_1 и c_1 помещены в табл. 19.

Таблица 19

Численные значения коэффициентов формулы теплоемкости углеродистых образцов, обработанных при разных температурах

Температура обработки, °К	b_1 ккал/(моль·град ²)	$-c_1 \cdot 10^{-5}$ ккал·град/моль
1473	0,88	2,79
1723	0,90	2,67
1923	0,85	3,01
2123	0,83	3,13
2273	0,86	2,92
2473	0,88	2,8
2623	0,86	2,95
2773	0,82	3,2

Примечание. При всех температурах обработки $a = 4,10$ ккал/(моль·град).

Очевидно, что формулами (V-33) с коэффициентами из табл. 19 можно описывать зависимости теплоемкости лишь до температуры обработки материала. При более высоких температурах в углеродистом веществе идут процессы перестройки структуры, что, естественно, сопровождается изменением его теплоемкости. Последние изменения не описываются формулой (V-33), хотя о них можно судить по зависимости модуля подобия или коэффициентов b_1 и c_1 от температуры обработки (см. табл. 19).

Таблица 20

Зависимость теплоемкости обожженных и графитированных образцов из нефтяного кокса от температуры

Температура образцов, °K	C_p кал/(моль·град)		$-\Delta C_p$	Температура образцов, °K	C_p кал/(моль·град)		$-\Delta C_p$
	обожженные при 1473° K	графитированные при 2773° K			обожженные при 1473° K	графитированные при 2773° K	
400	2,70	2,43	0,27	1700	5,54	5,38	0,16
500	3,42	3,24	0,18	1800	5,54	5,47	0,07
600	3,85	3,70	0,15	1900	5,59	5,57	0,02
700	4,15	4,02	0,13	2000	5,68	5,66	0,02
800	4,36	4,26	0,10	2100	5,77	5,75	0,02
900	4,55	4,44	0,11	2200	5,93	5,83	0,10
1000	4,70	4,60	0,10	2300	6,07	5,92	0,15
1100	4,84	4,74	0,10	2400	6,16	6,01	0,15
1200	4,96	4,86	0,10	2500	6,20	6,10	0,10
1300	5,08	4,97	0,11	2600	6,17	6,17	0
1400	5,19	5,09	0,10	2700	6,27	6,27	0
1500	5,33	5,19	0,14	3000	6,53	6,53	0
1600	5,44	5,29	0,15				

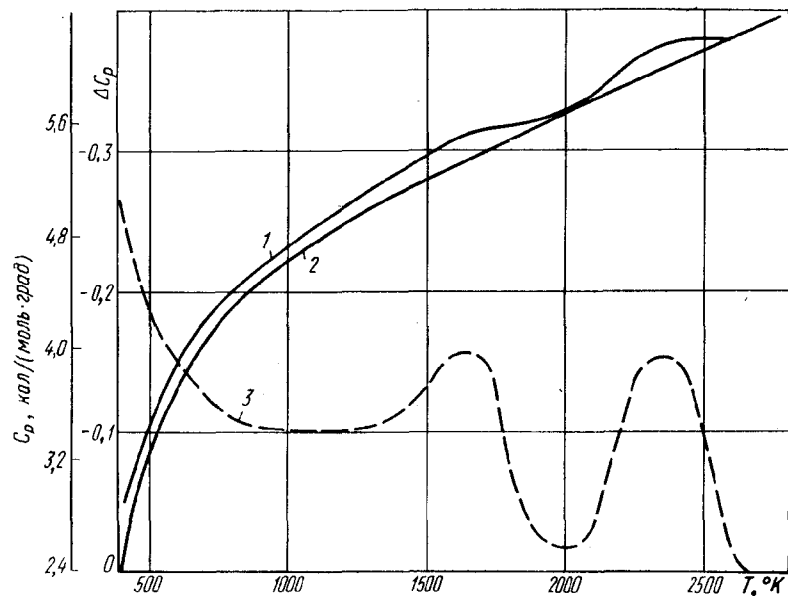


Рис. 42. Зависимость теплоемкости обожженных (1) и графитированных (2) образцов из нефтяного кокса от температуры

В табл. 20 приведены значения теплоемкости обожженных и графитированных образцов в интервале температур 400—3000° K.

Теплоемкость искусственного графита плавно возрастает с увеличением его температуры. Температурная зависимость теплоемкости обожженного углеродистого материала претерпевает при высоких температурах характерные изменения, связанные со структурными превращениями в нем, о которых упоминалось выше. Особенно отчетливо эти изменения прослеживаются по разности теплоемкости искусственного графита и обожженного углеродистого материала.

На рис. 42 графически представлена зависимость разности теплоемкости от температуры. Она полностью коррелирует с зависимостями коэффициентов b_1 и c_1 от температуры обработки углеродистых материалов (см. табл. 19).

При высоких температурах (выше 1500° K) разность теплоемкости изменяется довольно сложным образом: вначале она резко уменьшается, затем снова возрастает и, наконец, вторично падает до нуля.

Таким образом, применение метода подобия позволило рассчитать высокотемпературные теплоемкости углеродистых веществ и описать их аналитически формулами типа (V-33). При необходимости, используя формулу (V-26), можно вычислить теплоемкость искусственного графита при еще более высоких температурах, чем указанные в табл. 20.

8. ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Особенности строения кристаллов графита должны в значительной степени проявляться при их тепловом расширении. Нагревание вызывает деформацию кристаллов. В этом случае внешнее воздействие не является направленным, следовательно, в деформации кристалла найдет отражение его симметрия.

Ранее было показано, что деформация кристаллов описывается тензором второго ранга. Она пропорциональна изменению температуры, т. е.

$$\varepsilon_{ij} = \alpha_{ij} \Delta T, \quad (V-34)$$

где α_{ij} — компоненты тензора теплового расширения.

Легко видеть, что $[\alpha_{ij}]$, как и $[\varepsilon_{ij}]$, является симметричным тензором второго ранга¹.

При рассмотрении гексагональной системы интерес представляют два компонента тензора теплового расширения — коэффициенты теплового расширения в направлении гексагональной оси (α_{\parallel}) и в направлении, перпендикулярном ей (α_{\perp}).

Иногда для этих коэффициентов вводят другие обозначения: $\alpha_{\parallel} = \alpha_z = \alpha_c$, $\alpha_{\perp} = \alpha_x = \alpha_y = \alpha_a$.

Релей [75, с. 486], основываясь на работе [74], рассмо-

¹ Шубников [73] проанализировал некоторые особенности тепловой деформации кристаллов и показал, что тензор теплового расширения не может изображаться в декартовой системе координат поверхности второго порядка, как это часто утверждается.

трел случай более высоких температур и сравнил выводы теории с экспериментальными данными не только для кадмия и цинка, но и для графита. Оказалось, что теоретические положения Релея хорошо подтверждаются экспериментальными результатами, полученными при исследовании цейлонского графита [75, с. 477].

Известно, что коэффициент объемного расширения находится из соотношения

$$\alpha = 1/v (\partial v / \partial T)_p. \quad (V-35)$$

Пользуясь основными уравнениями термодинамики, можно найти, что

$$(\partial v / \partial T)_p = - (\partial S / \partial p)_T,$$

но

$$S = \int_0^T C_p d(\ln T).$$

Следовательно,

$$\alpha = - \frac{1}{v} \int_0^T \left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T d(\ln T). \quad (V-36)$$

Введем коэффициенты линейного расширения

$$\alpha_x = \frac{1}{l_x} \left(\frac{\partial l_x}{\partial T} \right)_p$$

и $\alpha_z = \frac{1}{l_z} \left(\frac{\partial l_z}{\partial T} \right)_p. \quad (V-37)$

Применительно к коэффициентам линейного расширения уравнение (V-36) переписывается в таком виде:

$$\alpha_x = - \frac{1}{v} \int_0^T \left(\frac{\partial C_p}{\partial p_x} \right)_T d(\ln T)$$

$$\text{и } \alpha_z = - \frac{1}{v} \int_0^T \left(\frac{\partial C_p}{\partial p_z} \right)_T d(\ln T), \quad (V-38)$$

где p_x и p_z — тепловые давления на плоскости, перпендикулярные осям x и z соответственно.

Чтобы связать коэффициенты теплового расширения с константами упругости, введем вспомогательные переменные

$$\ln l_i \quad (i = x, y, z).$$

Подынтегральные функции запишем в таком виде:

$$\frac{\partial C_p}{\partial p_x} = \sum \frac{\partial C_p}{\partial \ln l_i} \cdot \frac{\partial \ln l_i}{\partial p_x},$$

$$\frac{\partial C_p}{\partial p_z} = \sum \frac{\partial C_p}{\partial \ln l_i} \cdot \frac{\partial \ln l_i}{\partial p_z}.$$

На основании закона Гука¹ $\partial \ln l_i / \partial p_x$ и $\partial \ln l_i / \partial p_z$ можно заменить константами упругости. Действительно²:

$$\frac{\partial \ln l_x}{\partial p_x} = -s_{11}, \quad \frac{\partial \ln l_y}{\partial p_x} = -s_{12},$$

$$\frac{\partial \ln l_z}{\partial p_x} = -s_{13},$$

$$\frac{\partial \ln l_x}{\partial p_z} = -s_{13}, \quad \frac{\partial \ln l_y}{\partial p_z} = -s_{13},$$

$$\frac{\partial \ln l_z}{\partial p_z} = -s_{33}.$$

Очевидно, что для гексагональной системы $\partial C_p / \partial \ln l_x = \partial C_p / \partial \ln l_y$. Следовательно,

$$- \frac{\partial C_p}{\partial p_x} = (s_{11} + s_{12}) \frac{\partial C_p}{\partial \ln l_x} + s_{13} \frac{\partial C_p}{\partial \ln l_z},$$

$$- \frac{\partial C_p}{\partial p_z} = 2s_{13} \frac{\partial C_p}{\partial \ln l_x} + s_{33} \frac{\partial C_p}{\partial \ln l_z}.$$

Допуская, что константы упругости не зависят от температуры, уравнения (V-38) можно

¹ См. гл. IV.

² Здесь учитывается знак «теплового давления».

привести к такому виду:

$$\alpha_x = (s_{11} + s_{12}) q_x + s_{13} q_z$$

$$\text{и } \alpha_z = 2s_{13} q_x + s_{33} q_z, \quad (V-39)$$

где q_x и q_z — термические коэффициенты давления. Они равны:

$$q_x = \frac{1}{v} \int_0^T \left(\frac{\partial C_p}{\partial \ln l_x} \right)_T d(\ln T)$$

$$\text{и } q_z = \frac{1}{v} \int_0^T \left(\frac{\partial C_p}{\partial \ln l_z} \right)_T d(\ln T). \quad (V-40)$$

Чтобы вычислить интегралы (V-40), необходимо воспользоваться теорией теплоемкости слоистых структур.

Учитывая особенности теплового движения атомов в гексагональных системах, теплоемкость при постоянном объеме можно представить как сумму двух компонентов:

$$C_v = {}^{2/3} C_{vx} + {}^{1/3} C_{vz}. \quad (V-41)$$

Первое слагаемое отражает вклад в теплоемкость кристалла колебаний атомов, поляризованных в плоскости слоя, а второе — поляризованных в направлении гексагональной оси. Здесь вводятся и две характеристические температуры. Релей использует теорию теплоемкости Дебая и считает, что

$$C_{vx} = 3RD (T/\theta_x)$$

$$\text{и } C_{vz} = 3RD (T/\theta_z).$$

Теплоемкость при постоянном давлении представляется также в виде суммы двух компонентов, аналогичной (V-41). Предполагая, что C_{px} не зависит от l_z , а C_{pz} — от l_x , интегралы (V-40) переписем в таком виде:

$$q_x = \frac{2}{3v} \int_0^T \left(\frac{\partial C_{px}}{\partial \ln l_x} \right)_T d(\ln T) \text{ и}$$

$$q_z = \frac{1}{3v} \int_0^T \left(\frac{\partial C_{pz}}{\partial \ln l_z} \right)_T d(\ln T). \quad (V-42)$$

Заменим теплоемкость при постоянном давлении теплоемкостью при постоянном объеме. С этой целью воспользуемся известным соотношением

$$C_p = C_v + (\alpha^2/K) vT, \quad (V-43)$$

где K — коэффициент объемной сжимаемости;

α — коэффициент объемного расширения.

Обозначим $\alpha^2/K = G$ и предположим, что это отношение не зависит от v и T . Тогда

$$\frac{\partial C_{px}}{\partial \ln l_x} = \frac{\partial C_{vx}}{\partial \ln l_x} + G_x vT,$$

$$\frac{\partial C_{pz}}{\partial \ln l_z} = \frac{\partial C_{vz}}{\partial \ln l_z} + G_z vT. \quad (V-44)$$

Здесь постоянные G_i связаны с G равенством

$$G = {}^{2/3} G_x + {}^{1/3} G_z.$$

Подставим (V-44) в (V-42) и получим:

$$q_x = \frac{2}{3v} \times$$

$$\times \left[\int_0^T \left(\frac{\partial C_{vx}}{\partial \ln l_x} \right)_T \frac{dT}{T} + G_x vT \right],$$

$$q_z = \frac{1}{3v} \times$$

$$\times \left[\int_0^T \left(\frac{\partial C_{vz}}{\partial \ln l_z} \right)_T \frac{dT}{T} + G_z vT \right]. \quad (V-45)$$

Пусть

$$C_{vx} = f_1 \left(\frac{T}{\theta_x} \right) \text{ и } C_{vz} = f_2 \left(\frac{T}{\theta_z} \right).$$

Тогда

$$\frac{\partial C_{vx}}{\partial \ln l_x} = -f_1' \frac{T}{\theta_x} \cdot \frac{\partial \ln \theta_x}{\partial \ln l_x}$$

$$\text{и } \frac{\partial C_{vz}}{\partial \ln l_z} = -f_2' \frac{T}{\theta_z} \cdot \frac{\partial \ln \theta_z}{\partial \ln l_z}, \quad (V-46)$$

где

$$\frac{d \ln \theta_x}{d \ln l_x} = -\gamma_x \text{ и } \frac{d \ln \theta_z}{d \ln l_z} = -\gamma_z -$$

численные постоянные, независимые от температуры. Заменив в (V-45) подынтегральные выражения функциями (V-46) и проделывая несложные вычисления, получим

$$q_x = \frac{2\gamma_x}{3v} C_{vx} + \frac{2}{3} G_x T$$

$$\text{и } q_z = \frac{\gamma_z}{3v} C_{vz} + \frac{1}{3} G_z T. \quad (\text{V-47})$$

Вычисленные термические коэффициенты давления подставляем в (V-39) и окончательно получаем:

$$\alpha_x = AC_{vx} + BC_{vz} + CT,$$

$$\alpha_z = LC_{vx} + MC_{vz} + NT, \quad (\text{V-48})$$

где

$$A = \frac{2}{3} \cdot \gamma_x / v (s_{11} + s_{12});$$

$$B = \frac{1}{3} \cdot \gamma_z / vs_{13}, \quad L = \frac{4}{3} \cdot \gamma_x / vs_{13},$$

$$M = \frac{1}{3} \cdot \gamma_z / vs_{33},$$

$$C = \frac{1}{3} [2G_x (s_{11} + s_{12}) + G_z s_{13}],$$

$$N = \frac{1}{3} [4G_x s_{13} + G_z s_{33}]. \quad (\text{V-49})$$

Легко видеть, что коэффициенты в уравнениях (V-48) можно рассматривать как постоянные величины.

9. ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ГРАФИТОВ

Коэффициенты теплового линейного расширения графита в направлении гексагональной оси и в направлении, перпендикулярном ей, при любой температуре можно рассчитать по формулам (V-48), если предварительно определить постоянные величины в них. Чтобы получить лучшее согласие рас-

четных данных с экспериментальными результатами работы [75, с. 477], Релей эмпирически подбирает их значения. Однако больший интерес представляет другой способ определения указанных постоянных.

Оказалось, что их можно рассчитать. Учитывая, что константы упругости кристаллов графита, входящие в формулы (V-49), известны (см. стр. 65), для окончательных расчетов необходимо вычислить четыре постоянные γ_i и G_i ($i = x, z$).

В работе [76] автор показал, что по длине связи между атомами углерода в структуре графита можно приближенно определить силовые константы связей и по ним оценить характеристические температуры θ_x и θ_z . Те же зависимости позволяют приближенно оценить значения постоянных γ_x и γ_z . Они равны соответственно 0,96 и 0,78. По данным Релея, γ_x и γ_z равны 0,71 и 0,38. При их вычислении Релей пользовался эмпирическими значениями A и B и данными по сжимаемости графита, полученными Бассе. Позднее Бриджмен, Кабалкина и Верещагин получили значение коэффициента сжимаемости графита приблизительно в 1,66 раза меньшее, чем у Бассе. С учетом этих данных величина коэффициентов γ_x и γ_z должна увеличиться во столько же раз. При этом условии они будут близки к вычисленным.

Значения величин A , B , L и M могут быть найдены по формулам (V-49), если подставить в эти формулы вычисленные значения γ_x и γ_z , известные константы упругости кристал-

лов графита и объем одного моля графита ($5,3 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$). Результаты вычислений помещены в табл. 21, где для сравнения приведены значения, полученные Релеем.

стремиться при высоких температурах к предельному значению, равному $3R(L + M)$. Последнее выражение равно приблизительно $25 \cdot 10^{-6}$ или, согласно данным Релея, $15 \times$

Т а б л и ц а 21

Значения A , B , L и M , 10^{-13} моль/(дин·см)

Значения	A	B	L	M
Вычисленные	0,1285	-0,1225	-0,60	1,587
Эмпирические Релея . . .	0,1620	-0,1013	-0,77	1,380

Из табл. 21 следует, что вычисленные значения согласуются с данными Релея и могут быть использованы для теоретического вычисления коэффициентов линейного расширения графита.

Для вычисления C и N необходимо знать G_x и G_z . Оценка последних коэффициентов на основании данных по константам упругости кристаллов графита и их линейному расширению позволяет считать их равными -10 и $250 \text{ дин}/(\text{см}^2 \cdot \text{град}^2)$. В этом случае величина C мала ($-2 \cdot 10^{-12}$) и ей можно будет пренебречь. Тогда коэффициент линейного расширения α_x при высоких температурах стремится к предельному значению $3R(A + B)$. По Релею, оно равно $\sim 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$.

Величина N равна приблизительно $3 \cdot 10^{-11}$, что почти в 40 раз меньше значения Релея ($1,017 \cdot 10^{-9}$). Если пренебречь величиной N и использовать для подсчета коэффициента линейного расширения α_z только величины L и M , то α_z будет

$\times 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. Однако измерения Нельсона и Релея [75, 77] показали, что при высоких температурах α_z растет по мере повышения температуры. Чтобы согласовать результаты измерений и вычислений, Релей принял $N \approx 10^{-9}$.

В дальнейшем Релей заменил C_{vx} и C_{vz} функциями Дебая, подставив в них соответствующие характеристические температуры ($\theta_x = 2280^\circ \text{ К}$ и $\theta_z = 760^\circ \text{ К}$), полученные Магнусом [41]. После подстановки значений теплоемкостей в формулы (V-48) Релей нашел температурные зависимости коэффициентов линейного расширения. Графически эти результаты представлены на рис. 43, где помещены также экспериментальные данные других исследователей.

Баскин и Мейер [78] изучали периоды кристаллической решетки графита при низких температурах. Исследованию подвергались спектрально чистый монокристалл графита 1 и порошки естественного 2 и

искусственного 3 графитов при температурах 4,2, 78 и 297° К. Оказалось, что параметр a во всем исследованном интервале температур остается равным $2,4589 \pm 0,0005 \text{ \AA}$, в то время

где A, A_1, A_2 — постоянные величины,
 t — температура, °С.

Заметим, что ранее эта формула была получена Нельсоном и Релеем [75].

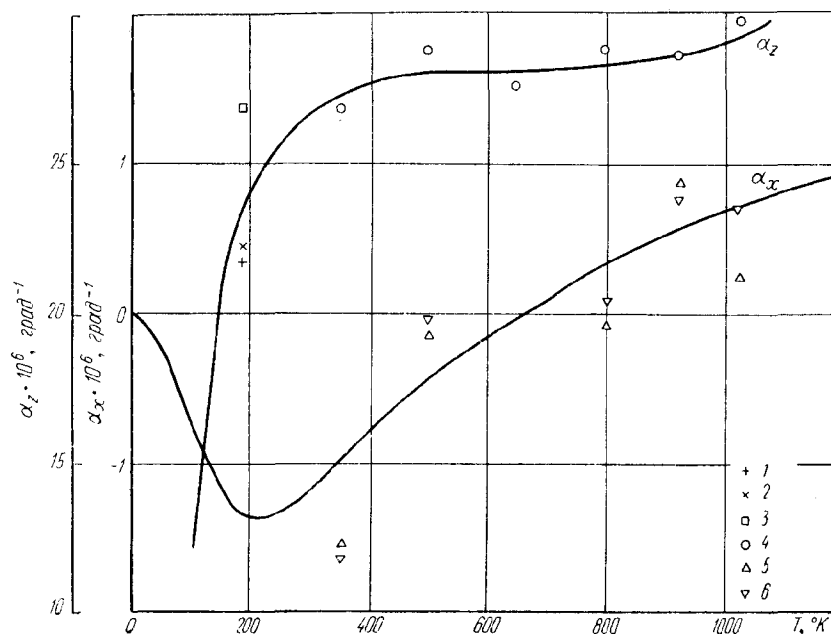


Рис. 43. Зависимость коэффициентов линейного расширения графита от температуры:

1—3 — по Баскину и Мейеру; 4—6 — по Нельсону и Релею

как параметр c растет с повышением температуры. Подсчитанные по этим данным значения коэффициента α_z указаны на рис. 43.

Мацуяма [79] измерил параметр c цейлонского графита в температурном интервале 298—1073° К. Им получена эмпирическая формула, выражающая зависимость c от температуры:

$$c = A_0 + A_1 t + A_2 t^2,$$

В табл. 22 приведены величины коэффициентов A^* .

Таблица 22

Значение коэффициентов A

A_0	$A_1 \cdot 10^6$	$A_2 \cdot 10^9$	Литература
6,7053	181,06	12,65	[75, с. 477]
6,6918	164,48	20,45	[79]

* Коэффициенты A , указанные в работе [75], умножены на переводный множитель 1,00206.

Стюард и Кук [80] изучили тепловое расширение естественного и искусственного графитов в направлении гексагональной оси вплоть до температуры 1461° К. Они установили, что средние значения коэффициентов теплового расширения указанных графитов равны соответственно $(28,4 \pm 0,7)$ и $(29,2 \pm \pm 0,7) \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. Установлена также слабая зависимость α_z от температуры.

Келлетт и Ричардс [81] рентгенографическим методом исследовали α_z пиролитического графита от 77 до 3273° К. Они нашли, что примерно до 673° К $\alpha_x < 0$. Выше этой температуры коэффициент $\alpha_x > 0$.

Изложенные экспериментальные результаты по линейному расширению кристаллов графитов в направлении осей x и z легко понять, если учесть, что у графита $s_{33} \gg s_{11}$, т. е. кристаллическая решетка эффективно растягивается только в направлении гексагональной оси (ось z). Одновременно с растяжением в этом направлении наблюдается боковое сжатие, пропорциональное коэффициенту s_{13} . При низких температурах эффект бокового сжатия преобладает над тепловым расширением слоев и коэффициент линейного расширения α_x оказывается отрицательным¹. При температуре около 673° К эти эффекты взаимно компенсируются и α_x становится равным нулю. Дальнейшее нагревание

графита приводит к росту α_x , что указывает на преобладание теплового расширения слоев над эффектом бокового сжатия.

Наблюдаемое замедление темпа роста α_z с повышением температуры (см. рис. 43) объясняется упругим сжатием кристаллической решетки в направлении гексагональной оси, происходящим в результате расширения слоев и пропорциональным коэффициенту упругости s_{13} .

Обычно тепловое расширение поликристаллических тел, имеющих гексагональную структуру, характеризуется средним коэффициентом линейного расширения, вычисляемым по формуле

$$\alpha_{cp} = 2/3 \alpha_x + 1/3 \alpha_z. \quad (V-50)$$

Однако поликристаллические графитовые образцы имеют меньшие коэффициенты линейного расширения, чем следует из расчетов по приведенной формуле. Расхождение между вычисленными и экспериментальными значениями обусловлено значительной пористостью графитовых тел.

Резко выраженная анизотропия теплового расширения монокристаллов графита проявляется в поликристаллических изделиях из искусственного графита. Особенности процессов формирования зеленых заготовок оказывают существенное влияние на формирование текстуры и коэффициентов теплового расширения по разным направлениям заготовки [82]. Коэффициент теплового расширения в направлении оси прессования $\alpha_{\parallel} = \alpha_1$ (продавливание через

¹ Лифшиц [13] теоретически показал, что α_x слоистых структур при низких температурах имеет отрицательный знак.

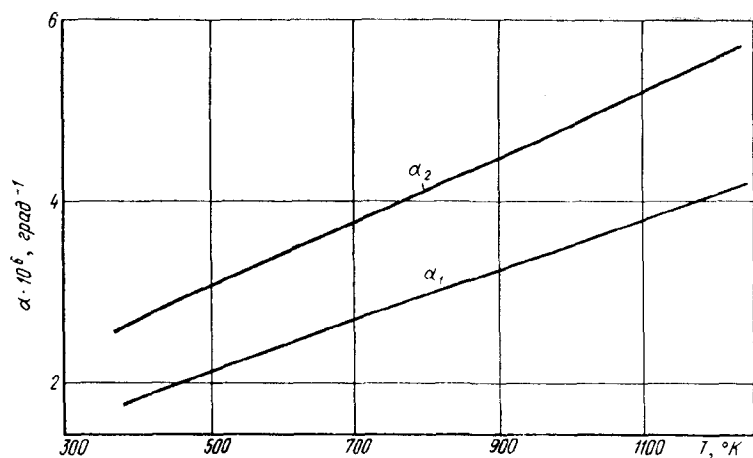


Рис. 44. Зависимость коэффициента линейного расширения графитированного электрода от температуры

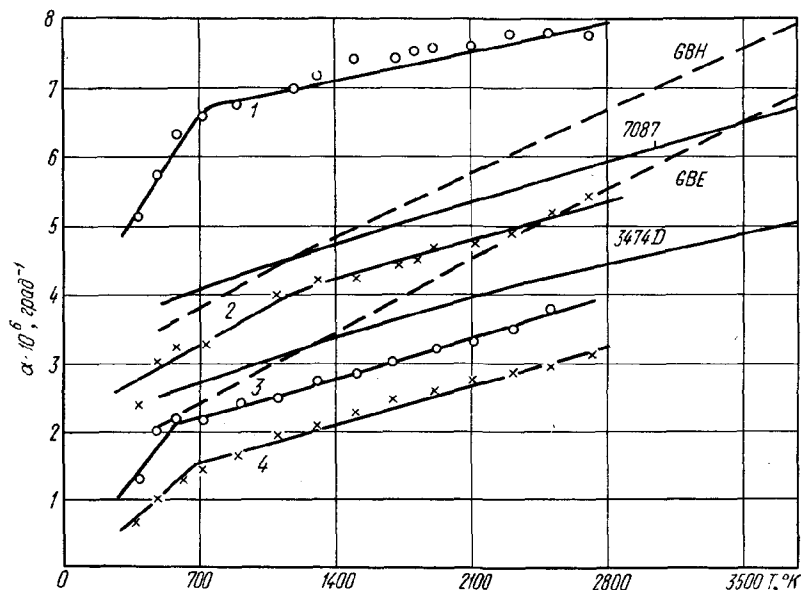


Рис. 45. Зависимость коэффициента линейного расширения различных типов графита от температуры

мундштук) должен быть меньше, чем аналогичный коэффициент в перпендикулярном направлении (обозначим его через $\alpha_{\perp} = \alpha_2$). При этом способе прессования коэффициент анизотропии $K = \alpha_2/\alpha_1$ должен быть больше единицы. Это подтверждается экспериментальными исследованиями автора с сотрудниками [83] и Смирновой [84].

На рис. 44 графически изображены температурные зависимости коэффициентов α_1 и α_2 графитированных электродов диаметром 225 мм [83]. Они показывают, что α искусственного графита увеличивается с повышением температуры. При этом величина коэффициента α_2 больше, чем α_1 .

На рис. 45 приведены температурные зависимости коэффициентов линейного расширения образцов искусственного графита [85], приготовленных на основе ламповой сажи 1, металлургического кокса 2, грубозернистого нефтяного кокса 3 и мелкозернистого нефтяного кокса 4. Образцы были вырезаны в продольном направлении.

Аналогичные данные получили Рейзор и Макклилленд [48] при исследовании температурных зависимостей коэффициента линейного расширения четырех типов графита вплоть до температуры 3773° К (см. рис. 45). В табл. 23 приведена краткая характеристика исследованных типов графита.

Рейзор и Макклилленд не обнаружили особых отклонений от обычных закономерностей. Правда, у двух образцов

Таблица 23

Характеристика графита

Тип графита	Метод формирования	α_i	Объемная плотность, г/см ³
3474D	Через мундштук	α_1	1,67
7087	Через мундштук	α_1	1,63
GBH	В прессформу	α_2	1,77
GBE	Через мундштук	α_1	1,57

графита (типа 7087) кривая, изображающая зависимость относительного удлинения от температуры при нагревании, не совпала с аналогичной кривой, полученной при охлаждении. Получилась своеобразная петля гистерезиса. Первая кривая оказалась выше второй. Наблюдаемые необратимые изменения α при высоких температурах, по-видимому, связаны с дальнейшей графитацией образцов.

10. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБРАБОТКИ НА ТЕПЛОЕ РАСШИРЕНИЕ УГЛЕРОДИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Исследования [85—88] теплового расширения различных сортов угольных и графитированных материалов показывают, что коэффициент линейного расширения варьирует в широких пределах. Последний зависит от природы исходных материалов, от их последующей обработки и других технологических факторов.

Естественно, что тепловое расширение коксов — напол-

нителей в производстве углеродистых изделий — оказывает существенное влияние на формирование всех свойств изделий [89].

Автор с сотрудниками [83, 84, 90—93] провели сравни-

тельную на рис. 46. Весьма сходные зависимости получены при исследовании образцов из различного, нефтяного и пекового коксов.

Из графиков следует, что коэффициент теплового расшире-

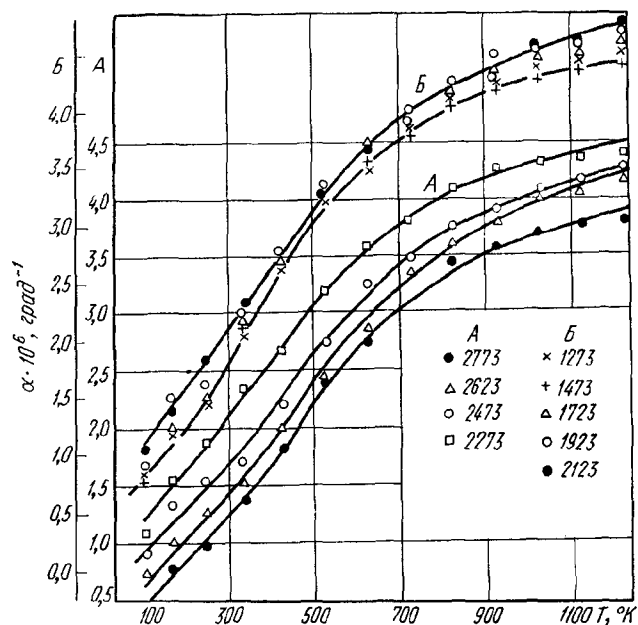


Рис. 46. Зависимость коэффициента теплового расширения углеродистых образцов, подвергнутых различной термообработке, от температуры

тельные исследования теплового расширения прессованных образцов, изготовленных из различных коксов со связующим (каменноугольным пеком) и прошедших одинаковую термообработку в интервале 1273—2773° К. Коэффициент линейного расширения измерялся вдоль оси прессования.

Зависимость α образцов из крекингового кокса от температуры измерения представ-

ления во всей исследуемой области температур возрастает с повышением температуры у всех образцов. Графитированные образцы обладают меньшим значением коэффициентов, чем неграфитированные. Между значением α образца и его термообработкой существует определенная корреляция, которая будет обсуждена позднее.

Каждую кривую рис. 46, по-видимому, можно экстраполи-

ровать в сторону высоких температур вплоть до температуры обработки соответствующих образцов. При еще более высоких температурах в образцах будет происходить необратимые структурные изменения, сопровождающиеся необратимыми изменениями свойств. В последнем случае на температурную зависимость α будут накладываться изменения этого коэффициента, происходящие в результате структурных превращений в углеродистом веществе, и указанная экстраполяция будет неправомерна.

Заметим, однако, что при непосредственном измерении теплового расширения образцов в процессе графитации будет получаться более сложная зависимость, так как в этом случае на явления теплового расширения будут накладываться явления усадки графитируемого материала.

Лукина и Николаев [94] исследовали тепловое расширение прессованных углеродистых тел в процессе их графитации. Они установили, что усадка всех исследованных материалов (АРВ, МПГ-6, Б-18, АО) начинается в интервале 1200—1500° С. При повышении температуры обработки усадка идет ступенями. В некоторых интервалах температур тепловое расширение преобладает над усадкой.

Рейзор и Макклилленд [48] предложили для описания температурной зависимости α выше 1300° К эмпирическую формулу

$$\alpha = A + BT_e^{1/2}, \quad (V-51)$$

где T_e (°С) = T (°С) — 20° С; A и B — постоянные, для графита марки 3474Д, соответственно равные $9,47 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ и $0,688 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-3/2}$.

Пользуясь методом подобия, можно найти аналогичные формулы для углеродистых образцов, подвергнутых различной термообработке.

В дальнейшем расчет будет проведен для образцов, приготовленных из крекингового кокса и обработанных в интервале 1273—2773° К [92]. Из предыдущего ясно, что величина A является постоянной для исследуемых образцов. Она принята равной $9,47 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$. Чтобы определить значения B , необходимо предварительно найти модули подобия. Последние найдены аналитически с помощью формулы (V-51). Ниже приведены значения величины B в зависимости от температуры обработки образцов:

$T, \text{ }^\circ\text{K}$	1273	1473	1723
$B \cdot 10^8 \text{ град}^{-3/2}$	11,65	11,26	11,88

$T, \text{ }^\circ\text{K}$	1923	2123	2273
$B \cdot 10^8 \text{ град}^{-3/2}$	12,23	12,20	11,32

$T, \text{ }^\circ\text{K}$	2473	2623	2773
$B \cdot 10^8 \text{ град}^{-3/2}$	10,61	10,40	9,45

На основании приведенных данных рассчитана кривая 1 рис. 47. Здесь же для сравнения приведена аналогичная кривая 2, полученная для образцов, графитированных при температуре 2773° К. В левой части рис. 47 графически изображены экспериментальные результаты,

Из рис. 47 следует, что коэффициент теплового расширения углеродистых образцов при нагревании возрастает, проходит через максимум в области температур 2000—2300° К, а затем необратимо уменьшается до температурах измерения. Установлено, что наибольшим расширением обладает пековый кокс 1, а наименьшим — сернистый нефтяной кокс 4. Промежуточное положение по тепловому расширению занимают образцы

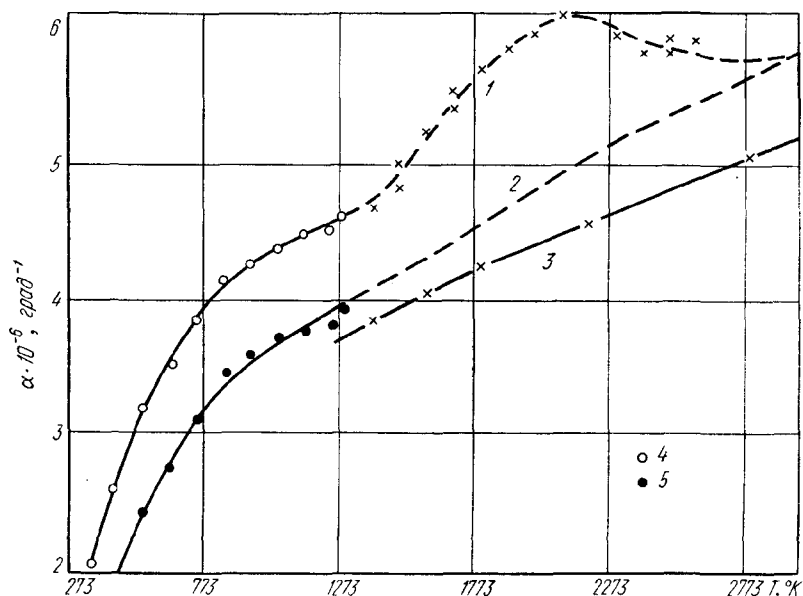


Рис. 47. Зависимость коэффициента теплового расширения обожженного и графитированного прессованных образцов от температуры: 1 — обожженный образец; 2 — графитированный; 3 — образец 3474D; 4 — температура обработки 1273° К; 5 — то же, 2773° К

значений, характерных для графитов при высоких температурах.

Изменение коэффициента теплового расширения в зависимости от температуры обработки образцов из различных коксов графически изображено на рис. 48 [92]. Коэффициент определен при комнатных температурах. Однако зависимость от температуры обработки сохраняется и при других темпе-

из крекингового 2 и пиролизного 3 коксов. Несмотря на указанную специфику, каждая из кривых рис. 48 отражает общий для всех коксов характер изменения коэффициента теплового расширения в зависимости от термообработки.

Фиалков и Давидович [88] изучали тепловое расширение образцов в интервале 293—873° К, приготовленных из смеси естественного тайгинского

графита с ламповой сажей и нефтяным прокаленным коксом. Ими установлено, что коэффициент теплового расширения вдоль оси прессования (α_{\parallel}) увеличивается с ростом содержания графита в смеси, в то время как α_{\perp} — уменьшается. Естественно, что коэффициент анизотропии ($\alpha_{\parallel}/\alpha_{\perp}$) воз-

растает по мере роста содержания графита в смеси, причем α_{\parallel} тем больше, чем выше давление прессования. Обратный эффект наблюдается для α_{\perp} . Все эти факты легко объяснить с точки зрения анизотропности теплового расширения монокристаллов графита, у которых $\alpha_x \ll \alpha_z$. Текстура, наведенная при прессовании углеродистых образцов, оказывает определяющее влияние на α в различных направлениях углеродистого тела [83, 84, 95—97].

Из табл. 24 следует, что увеличение плотности углероди-

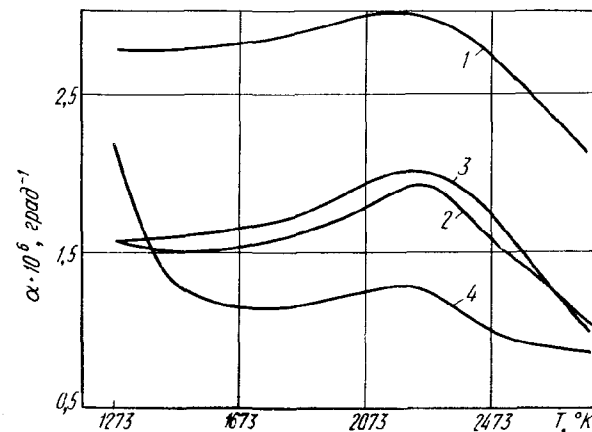


Рис. 48. Влияние температуры обработки на коэффициент теплового расширения прессованных углеродистых тел

Таблица 24

Зависимость α от плотности

Пропитка	Объемная плотность, г/см ³	$\alpha \cdot 10^6, \text{град}^{-1}$	
		α_{\parallel}	α_{\perp}
Без пропитки	1,51	3,6	0,8
Однократная	1,66—	5,4	1,2
	1,68		
Двукратная	1,71—	12,1	1,5
	1,72		

растает по мере роста содержания графита в смеси, причем α_{\parallel} тем больше, чем выше давление прессования. Обратный эффект наблюдается для α_{\perp} . Все эти факты легко объяснить с точки зрения анизотропности теплового расширения монокристаллов графита, у которых $\alpha_x \ll \alpha_z$. Текстура, наведенная при прессовании углеродистых образцов, оказывает определяющее влияние на α в различных направлениях углеродистого тела [83, 84, 95—97].

Ранее отмечалось, что причиной низкого коэффициента линейного расширения углеродистых материалов по сравнению с расчетными значениями по формуле (V-50) является по-

стоящих монолитов, происходящее в результате частичного заполнения пор продуктами разложения пека, приводит к росту значений коэффициента линейного расширения.

Виргильев, Деев и др. [66] провели исследование влияния различных технологических факторов на тепловое расширение и показали, что этот параметр формируется на всех этапах производства углеграфитовых изделий, начиная с выбора углеродистого сырья и кончая режимами термической обработки и пропитки изделий различными импрегнатами.

11. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО И ПИРОЛИТИЧЕСКОГО ГРАФИТОВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Известно, что графитовые материалы являются хорошими проводниками тепла и электричества. Однако корреляция между этими двумя явлениями переноса у графита значительно сложнее, чем у металлов. В связи с этим большой научный интерес представляют исследования теплопроводности монокристаллического графита при низких температурах. Особенно возрос интерес к низкотемпературной области после работы Мрозовского [98]. Анализируя результаты Пауэлла и Шофилда [99], он указал на пикообразный характер температурной зависимости теплопроводности углеграфитовых материалов, свойственный диэлектрикам и определенному классу полупроводников [100]. Тейлор и Вильсон [101], изучив теплопроводность образцов из естественного и искусственного графитов в интервале 20—300° К, подтвердили предположение Мрозовского.

В дальнейшем будут изложены и обсуждены результаты исследований в названной области температур, но вначале сделаем несколько общих замечаний.

Обозначим через \bar{q} скорость потока тепла через единичную площадку; тогда процесс переноса тепла в изотропном теле путем теплопроводности подчиняется закону Фурье:

$$\bar{q} = -\lambda \text{grad } T,$$

где λ — коэффициент теплопроводности.

Перенос тепла осуществляется в направлении наибольшего перепада температур.

Для анизотропного кристалла написанное уравнение заменяется другим

$$q_i = -\lambda_{ij} \partial T / \partial x_j. \quad (V-52)$$

Теперь каждый из компонентов вектора \bar{q} определяется суммой всех трех компонентов градиента температуры. В эту сумму указанные слагаемые входят с определенными весами λ_{ij} . Коэффициенты λ_{ij} связывают между собой два вектора и образуют тензор второго ранга — тензор теплопроводности $[\lambda_{ij}]$.

В случае кристаллов графита интерес представляют два компонента тензора теплопроводности, приведенного к главным осям: $\lambda_1 = \lambda_2$ и λ_3 . При температуре 303° К они равны соответственно 355 и 89 ккал/(м·ч·град) [102].

Берман [103] измерил при комнатной температуре коэффициенты теплопроводности чешуек естественного графита в направлении гексагональной

оси (λ_3) и в перпендикулярном к ней направлении (λ_1). Он получил соответственно 80 и 250 ккал/(м·ч·град).

Представление об относительной величине теплопроводности в разных направлениях

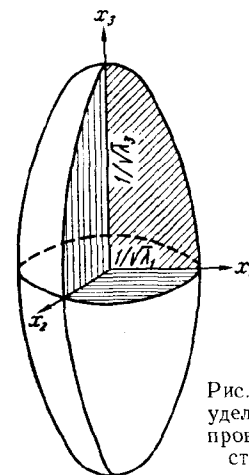


Рис. 49. Эллипсоид удельной теплопроводности кристалла графита

кристалла графита дает рис. 49, где изображен эллипсоид вращения, вытянутый в направлении оси s . Большая и малая полуоси этого эллипсоида равны $\lambda_3^{-1/2}$ и $\lambda_1^{-1/2}$.

В табл. 25 приведены результаты исследований теплопроводности различных графитов [104].

Из приведенных данных следует, что соотношение полуосей эллипсоида теплопроводности зависит от природы графитового образца. В дальнейшем будет показано, что это соотношение, взятое для одного образца, зависит еще от температуры.

Теплопроводность в направлении оси s . На рис. 50 приведены некоторые результаты исследования температурной зависимости теплопроводности (λ_3) различных графитов, полученные Слэком [104], Клейном и Холландом [105].

Пиролитический графит ПГ-0 был получен при разложении метана [104]. Осаждение производилось на поверхность промышленного графита. Общее давление газа составляло 20 мм рт. ст. [104] и 10 мм рт. ст. [105]. Структурные характеристики исследованных образцов приведены в табл. 26.

Таблица 25

Теплопроводность и анизотропия графитовых образцов при 300° К

Образец	Плотность, г/см ³	λ_1 , ккал/(м·ч·град)	λ_1/λ_3	σ_1 , 10 ⁸ Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	σ_1/σ_3
		λ_3			
Цейлонский графит	2,17	240	3,2	1,02	4,2
То же	2,17	420	4,8	2,9	6,7
»	~2,2	360	—	2,8	—
Камберлендский графит	2,21	310	~6	1,42	~9
Канадский графит	~2,25	450	—	7,7	—
ПГ-0	2,19	72	46	1,85	930
ПГ-19	~2,1	~270	~95	4,4	1000
ПГ-20	2,17	410	110	4,4	1000
ПГ-23	—	—	500	—	1000
ПГ-24	~2,25	2100	—	14	—

Анализ приведенных на рис. 50 результатов показал, что теплопроводность графита при низких температурах в направлении оси *c* пропорциональна температуре приблизительно в степени 2,3. Аналогичным образом изменяется в этом температурном интервале теплоемкость графита.

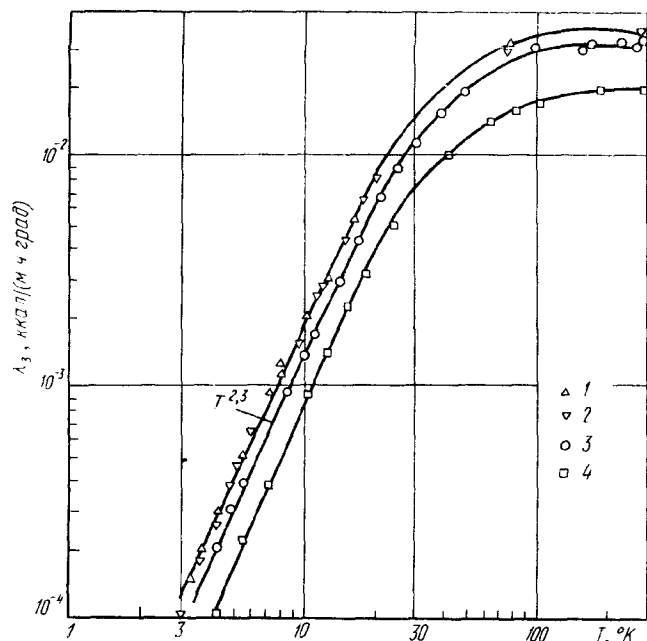


Рис. 50. Зависимость коэффициента теплопроводности различных графитов в направлении оси *c* от температуры:

1 — ПГ-23; 2 — ПГ-21; 3 — ВТМ; 4 — ПГ-0

Т а б л и ц а 26

Структурные характеристики образцов
пиролитического графита [104—105]

Образец	Температура осаждения, °К	Плотность, г/см³	Межслоевое расстояние, Å	Преимущественная ориентация*, град.	Величина кристаллов, Å
ПГ-17	1973	2,13	3,42 (8)	28	180
ПГ-19	2173	2,19	3,42 (6)	24	240
ПГ-21	2373	2,20	3,42 (2)	22	270
ПГ-23	2573	2,22	3,42 (2)	21	285
ВТМ	~2373	2,19	3,42 (8)	22	—
ПГ-0	2523	2,194	—	—	140—280

* Авторы [105] измеряли угол (град.), соответствующий полуширине максимума интенсивности отражения (002).

Сравнение этих зависимостей наводит на мысль, что теплопроводность графита в направлении оси *c* обусловлена тепловыми колебаниями решетки.

Обычно тепловым колебаниям кристаллической решетки, которые квантуются, сопоставляют движение квазичастиц—фононов. Движение фононов в кристалле можно уподобить движению молекул идеального газа в сосуде и распространить на фононный газ некоторые выводы кинетической теории. Согласно последней, коэффициент теплопроводности равен (П. Дебай).

$$\lambda = \frac{1}{3} C_v v l, \quad (V-53)$$

где *l* — средняя длина свободного пробега фонона, т. е. среднее расстояние, которое проходит фононный пакет между актами рассеяния;

v — скорость звука;

C_v — теплоемкость.

В дальнейшем можно предполагать, что при низких температурах длина свободного пробега фононов соизмерима с размерами кристаллитов. Последнее утверждение легко понять, если учесть, что при низких температурах концентрация фононов уменьшается в результате «вымерзания» коротковолновых фононов. Проводя и дальше аналогию между фононами и идеальными газами, «вымерзание» фононов надо сравнить с созданием разрежения в сосуде с идеальным газом.

При определенном уменьшении концентрации частиц столкновения между ними прекратятся и их длина свободного пробега будет лимитироваться

только размерами кристалла или сосуда. Следовательно, исходя из формулы (V-53), можно заключить, что в низкотемпературной области коэффициент теплопроводности будет эффективно зависеть лишь от теплоемкости.

Выше указывалось, что температурная зависимость коэффициента теплопроводности (λ_3) аналогична температурной зависимости теплоемкости. Таким образом, это совпадение указывает на фононный механизм переноса тепла в направлении оси *c* кристалла графита.

Теплопроводность в направлении оси *a*. На рис. 51 графически изображены зависимости коэффициента теплопроводности (λ_1) различных графитов, исследованных в работах [104—106]. Структурные характеристики образцов пиролитического графита указаны в табл. 26. Величина кристаллитов естественного графита ЕГ составляла около 2000 Å [106].

Приведенные на рис. 51 результаты свидетельствуют о более сложном механизме теплопроводности в направлении оси *a* кристалла графита, чем в направлении оси *c*. Перенос тепла вдоль слоев графита, по видимому, осуществляется не только фононами, но и носителями заряда. В этом случае коэффициент теплопроводности (λ_1) может быть представлен в виде суммы двух составляющих:

$$\lambda_1 = \lambda_E + \lambda_p. \quad (V-54)$$

Первое слагаемое представляет теплопроводность, обусловленную носителями заряда. Можно полагать, что $\lambda_E = AT$.

Второе слагаемое — теплопроводность решетки графита в направлении слоев. Его можно представить как $\lambda_p = BT^n$.

Связь между тепло- и электропроводностью в случае идентичности механизмов переноса в этих явлениях устанавливает-

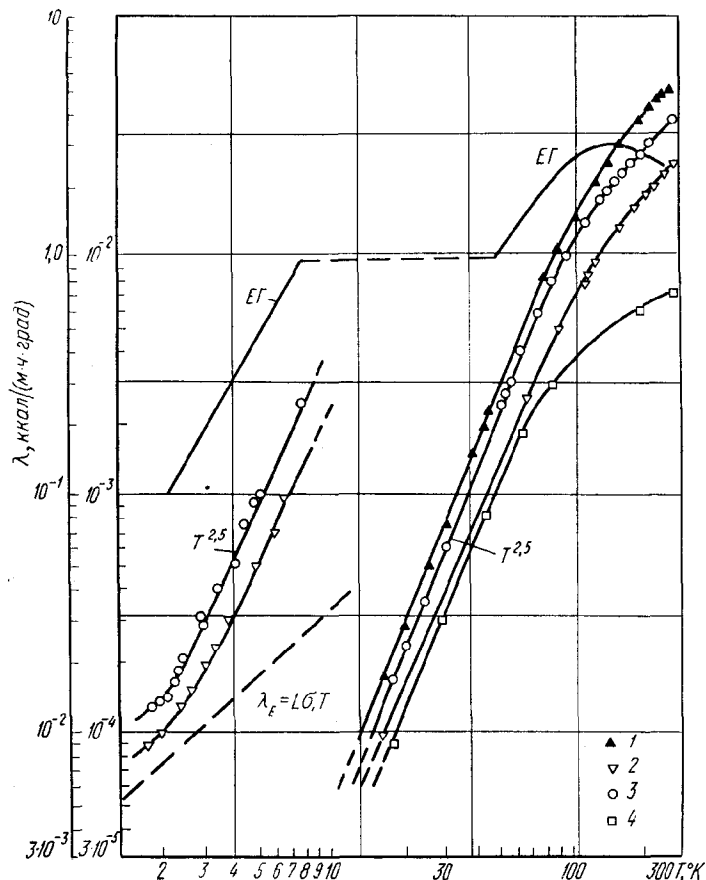


Рис. 51. Зависимость коэффициента теплопроводности различных графитов в направлении оси a от температуры
1 — ПГ-23; 2 — ПГ-17; 3 — ВТМ; 4 — ПГ-0

Анализ, проведенный Клейном и Холландом [105], показал, что $n \approx 2,6$. Однако для дальнейших расчетов они взяли $n=2,5$. Представив графически зависимости $(\lambda_1/T) = f(T^{3/2})$, указанные авторы нашли A и B .

ся на основании закона Видемана—Франца.

$$\lambda/\sigma = L_0 T, \quad (V-55)$$

где L_0 — число Лоренца, равное для металлов $2,45 \cdot 10^{-8} \text{ в}^2/\text{град}^2$.

Для графита соотношение (V-55) принимает вид

$$\lambda_E/\sigma = LT. \quad (V-56)$$

Учитывая, что $\lambda_E = AT$, получим

$$L = A/\sigma_1.$$

Вычисленные таким образом значения L оказались больше L_0 (табл. 27).

второе слагаемое уравнения (V-54). На это указывает температурная зависимость коэффициента теплопроводности (см. рис. 51), сходная с температурной зависимостью теплоемкости графита. Фононную составляющую теплопроводности λ_1 можно описать, следовательно, формулой Дебая.

Таблица 27

Некоторые результаты, относящиеся к явлениям переноса в плоскости слоя пиролитических графитов

Образец	$B, 10^{-5}$ $\frac{\text{ккал}}{(\text{м. ч. град}^2/2)}$	λ_p при 2° К. $\frac{10^{-5}}{\text{ккал}} \frac{\text{м. ч. град}}{(\text{м. ч. град})}$	$l, \text{ \AA}$	$A, 10^{-5}$ $\frac{\text{ккал}}{(\text{м. ч. град}^2)}$	$\sigma, \text{ при } 2^\circ \text{ К.}$ $10^3 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$L, 10^{-8}$ $\text{в}^2/\text{град}^2$
ПГ-17	0,69	3,91	520	3,60	1,07	3,37
ПГ-19	1,28	7,25	970	4,40	1,20	3,65
ПГ-21	1,45	8,21	1100	5,09	1,26	4,05
ПГ-23	1,73	9,80	1300	5,24	1,35	3,85
ВТМ	1,17	6,63	880	4,24	1,19	3,53

Исследования Клейна и Холланда показали, что при очень низких температурах (ниже 4° К) вклад электронной¹ составляющей в теплопроводность в направлении оси a велик. При 2° К он составляет почти 40% от всей теплопроводности в направлении слоев. При температурах ниже 2° К первое слагаемое в уравнении (V-54) может быть больше второго, причем оказалось, что электронная составляющая тем больше, чем совершеннее структура пирографита (табл. 27).

При более высоких температурах большую роль в теплопроводности начинает играть

¹ Авторы [105] считают, что в электронную составляющую теплопроводности вносят вклады не только электроны, но и дырки.

Вычисления показали (см. табл. 26 и 27), что длина свободного пробега фононов в направлении оси a в 3—5 раз превосходит средние размеры кристаллитов пиролитического графита. Она тем больше, чем совершеннее структура образца графита. Данные табл. 27 и рис. 50 и 51 подтверждают вывод, вытекающий из формулы Дебая (V-53) о том, что теплопроводность больше у образцов графита, у которых больше средняя длина свободного пробега фононов.

Для вычисления теплопроводности графита в направлениях осей a и c по формуле (V-53) необходимо знать скорости фононов в этих направлениях. Согласно Коматсу [39], скорости поляризованных в

плоскости графитового слоя волн имеют следующие значения: скорость продольных волн равна $2,10 \cdot 10^4$ и скорость поперечных — $1,23 \cdot 10^4$ м/сек. Слэк [104] сообщает, что скорости продольных волн в направлениях осей *a* и *c* соответственно составляют $4,7 \cdot 10^3$ и $3,4 \cdot 10^3$ м/сек. Клейн и Холланд [105] выделяют шесть эффективных средних скоростей (v_a^i и v_c^i , $i = I, II, III$) фононов в турбостратном графите при очень низких температурах, соответствующих поляризованным колебаниям решетки графита.

Авторы [105], используя в вычислениях результаты работ Коматсу, приводят следующие значения эффективных средних скоростей в направлении оси *a* (10^3 м/сек): 6,17, 3,62 и 0,50. В направлении оси *c* они получили соответственно другие значения: 4,11; 2,41 и 0,91.

Коэффициенты теплопроводности графита в направлении осей *a* и *c* можно аналитически выразить формулами [105]:

$$\lambda_a = \sum_i l_i \langle v^i \rangle_a C_i$$

$$\text{и } \lambda_c = \sum_i l_i \langle v^i \rangle_c C_i. \quad (V-57)$$

Заключение. При более высоких температурах, чем рассмотренные, коэффициент теплопроводности проходит через максимум и уменьшается при дальнейшем повышении температуры графита. В этом случае температурная зависимость теплопроводности определяется процессами переброса Пайерлса [3]. Последние начинают

играть большую роль в рассеянии фононов, чем границы кристаллитов. Появление коротковолновых фононов в результате обмена энергией между тремя фононами приводит к появлению экспоненты в выражении для средней длины свободного пробега фононов, т. е. к $l \approx \exp(0/bT)$. Согласно этой зависимости, длина свободного пробега при низких температурах резко возрастает, что должно привести к росту коэффициента теплопроводности. Однако в реальных твердых телах *l* ограничена размерами кристаллитов и бесконечного роста теплопроводности не наблюдается. При повышении температуры *l* уменьшается, что и приводит к снижению коэффициента теплопроводности.

Пикообразный вид кривой температурной зависимости коэффициента теплопроводности характерен для графитов разных типов. Причем величина максимума теплопроводности и его положение зависят от размеров и совершенства кристаллитов графита. По данным Смита [107], канадский естественный графит имеет максимальную теплопроводность при температуре около 70° К. Образец естественного графита, исследованный Берманом [106], обладал максимальной теплопроводностью при температуре около 150° К (см. рис. 51). С последним результатом совпали данные, полученные при исследовании пиролитического графита [108].

Волга, Дымов и др. [109] исследовали теплопроводность пирографита при низких тем-

пературах в направлении оси *a* (рис. 52). Кривая 1 изображает температурную зависимость теплопроводности пирографита после осаждения. Термическая обработка пирографита в течение 1 ч при температурах 2400 и 2750° С сопровождается

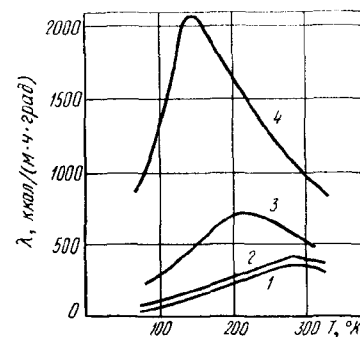


Рис. 52. Теплопроводность пирографита в направлении, параллельном базисной плоскости [109]

увеличением его теплопроводности (кривые 2 и 3 соответственно). Дополнительная термомеханическая обработка при 3000° С приводит к более резкому росту теплопроводности, хотя общая закономерность сохраняется (кривая 4).

12. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ГРАФИТОВ

Конструкционные графитовые материалы являются хорошими проводниками тепла. Их теплопроводность обусловлена высокой проводимостью тепла вдоль слоев кристаллитов. Значительная анизотропия теплопроводности монокристаллического графита позволяет получать изделия из искусствен-

ного графита с наперед заданной теплопроводностью. В табл. 28 приведены значения λ при комнатной температуре, хорошо иллюстрирующие зависимость этого параметра от технологии изготовления искусственного графита определенного вида [110].

Таблица 28
Теплопроводность графитов при комнатной температуре, ккал/(м·ч·град)

Материал	Вдоль зерна	Поперек зерна
Кристалл графита	3461	—
Пиролитический графит	1382	1,73
Графит ZT	346	86,5
Графит АТІ	104	86,5
Слоистая графитовая ткань	2,74	1,55
Графитовая вата	0,865	0,865

Ниже приведены показатели плотных поликристаллических графитов, обладающих большим коэффициентом теплопроводности по сравнению с менее плотными [86]:

Плотность, г/см ³				
1,41	1,55	1,65	1,70	1,75
Теплопроводность, ккал/(м·ч·град)				
79,5	121,5	146,5	188,5	234

Изучению температурной зависимости коэффициента теплопроводности различных графитов посвящено много работ [98, 99, 101, 103—109, 111—117]. В результате этих исследований установлено, что кривая температурной зависимости λ носит пикообразный характер. Причем, как уже от-

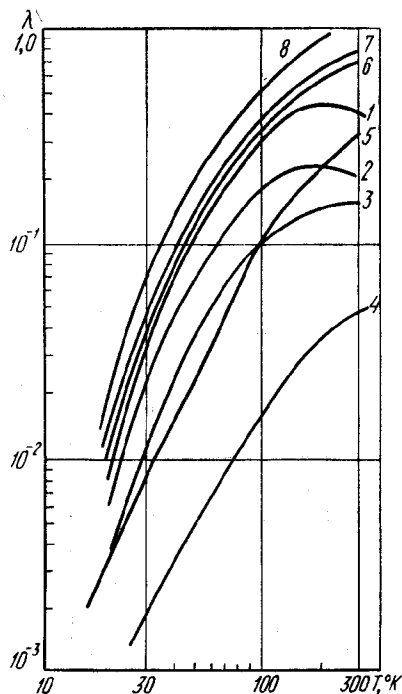


Рис. 53. Зависимость коэффициента теплопроводности поликристаллических графитов от температуры:
1—4 — $\lambda \cdot 4,18$ ккал/(м·ч·град); 5—8 — λ , ккал/(м·ч·град)

мечалось, положение и величина максимума теплопроводности зависят от размеров и совершенства кристаллитов.

На рис. 53 представлены кривые, изображающие температурные зависимости коэффициента теплопроводности различных поликристаллических графитов в низкотемпературной области. Кривые 1—4 получены Тейлором и Вильсоном [101], а кривые 5—8 — Боуманом, Крамханслом и Миерсом [108]. Описание образцов дано в табл. 29.

Кривые на рис. 50, 51 и 53 аналогичны. Сходство наблюдаемых температурных зависимостей с температурными зависимостями теплоемкости графита позволяет сделать вывод о фононном механизме теплопроводности поликристаллического графита. Считая, что максимальное значение соответствует случаю, когда средняя длина свободного пробега фононов соизмерима с размерами кристаллитов, Тейлор и

Таблица 29

Характеристика поликристаллических графитов (см. рис. 53)

Номер образца	Материал и его обработка, °K	Плотность, г/см ³	Ориентация по направлению к оси с	Величина кристаллитов, Å	
				ось a	ось c
1	Кокс + смола	1,70	⊥	6700	
2	То же	1,70	∥	5000	
3	Естественный графит + смола	1,80	⊥	1800	
4	Ламповая сажа + смола	1,65	∥	500	
5	Ламповая сажа + смола, SA-25	—	⊥	—	—
6	Нефтяной кокс + смола 2673	—	⊥	380	—
7	То же, 2873	—	⊥	480	—
8	» , 3073	—	⊥	550	—

Вильсон на основании формулы (V-53) оценили эффективные размеры последних в исследованных поликристаллических образцах (см. табл. 29). Боуман, Крамхансл и Миерс [108], нашли, что средняя величина

дом [48]. Пунктирные кривые представляют собой предполагаемые зависимости по Мрозовскому [98].

Образцы 2—4 были вырезаны из электродов больших сечений, графитированных при темпе-

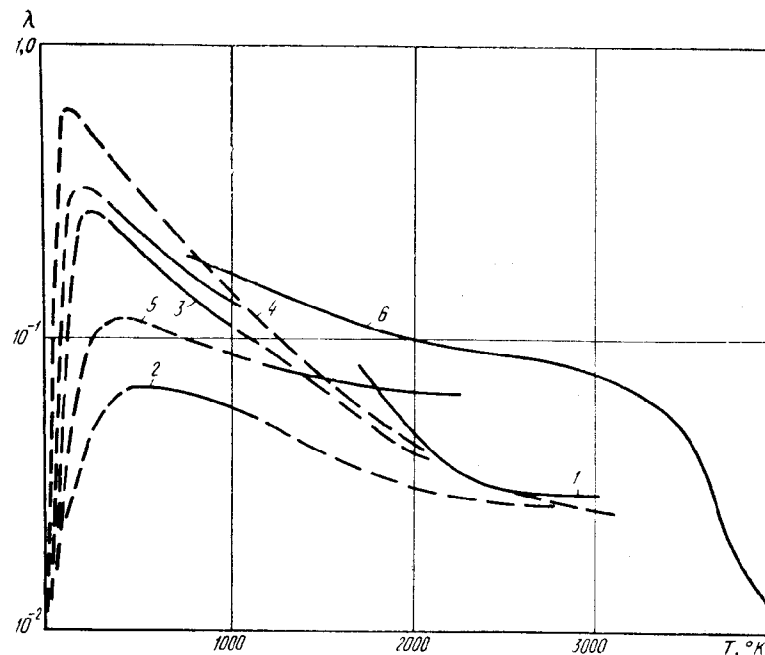


Рис. 54. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности поликристаллических графитов

кристаллитов волокнистого графита составляет несколько микрон, а величина кристаллитов в образцах из нефтяного кокса — несколько десятых микрона.

Температурная зависимость λ различных графитов при высоких температурах показана на рис. 54. Кривая 1 получена Пауэллом и Шофилдом [99], 2—4 — Пауэллом [113], 5 — Гуменюком и Лебедевым [116], 6 — Рейзором и Макклиллен-

ратуре, превышающей 2673° K (2 и 4 были вырезаны в направлении оси продавливания, а образец 3 — в перпендикулярном этой оси направлении). Заготовка, из которой потом был вырезан образец 2, прошла предварительный обжиг при температуре 1123° K. Другие заготовки обжигались при 1573° K.

При очень высоких температурах наблюдается резкое паде-

ние λ (кривая 6), что, по-видимому, связано с образованием вакансий в графите. Энергия активации, характеризующая этот процесс, составляет 7,7 эв/атом [48]. Пауэлл [113], объясняя аналогичные данные

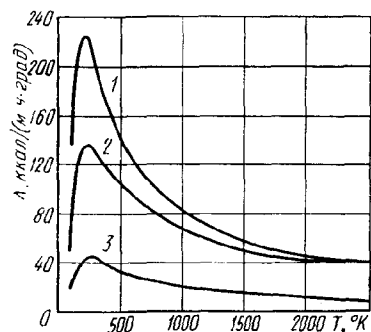


Рис. 55. Зависимость теплопроводности графитов от температуры:

1, 2 — графит с плотностью 1,9 г/см³ соответственно перпендикулярно и параллельно направлению прессования; 3 — графит с плотностью 1 г/см³

Эйлера, также считал, что резкое падение λ связано с уменьшением плотности графита.

Анаккер и Манкофф [114] отмечают, что λ графита равномерно снижается при приближении к температуре сублимации и становится равной 0,037—0,077 вт/(см·град) при 3950° К.

Авторы работ [94, 117] изучали теплопроводность графитов разной плотности. Результаты их исследований графически изображены на рис. 55 и 56 [117]. Теплопроводность измеряли пятью различными методами. Полученные результаты хорошо согласуются между собой (см. рис. 55).

Из предыдущего ясно, что перенос тепла в графите осу-

ществляется фононами, а не электронами. Тем не менее интересно сравнить это явление переноса с другим — электропроводностью. Для металлов связь между ними устанавливается законом Видемана—Франца. Выделив электронную составляющую в теплопроводности графита, можно проверить справедливость закона Видемана—Франца для графита. В области низких температур такая проверка, как уже от-

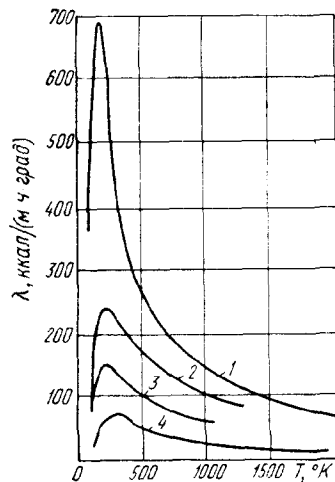


Рис. 56. Зависимость теплопроводности графитов, полученных термомеханической обработкой, от температуры:

1, 3 — графит с плотностью 2,1—2,2 г/см³ соответственно перпендикулярно и параллельно направлению прессования; 2, 4 — графит с плотностью 2,0 г/см³ соответственно перпендикулярно и параллельно направлению прессования

мечалось, была проделана Клейном и Холландом [105].

На разный механизм переноса в этих двух явлениях указывают, например, также исследования Боумана, Крамхансла и Миерса [108] по борирова-

нию пиролитического графита. Добавка бора к графиту в количестве до 0,1% не изменяет его коэффициент теплопроводности и увеличивает электропроводность графита на 20% за счет увеличения концентрации носителей тока.

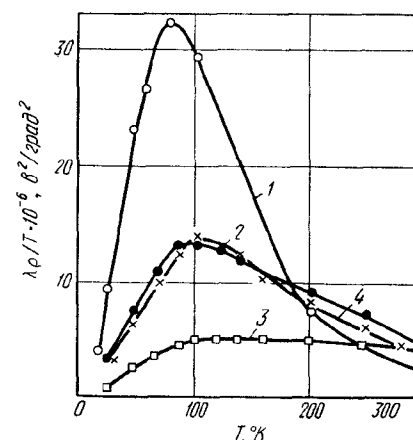


Рис. 57. Температурная зависимость отношения Видемана—Франца для различных графитов

Несмотря на то, что в выражении (V-54) для λ графита преобладает решеточная составляющая, многие исследователи [37, 101, 108, 113] при сопоставлении коэффициентов тепло- и электропроводности используют суммарный коэффициент λ . В результате такого рассмотрения отношение Видемана—Франца ($\lambda\rho/T$) в зависимости от температуры у многих типов графита проходит через максимум (рис. 57). Кривые 1 и 2 относятся соответственно к канадскому естественному и пиролитическому графитам [108]. Кривые 3 и 4 получены Тейлором и Вильсоном [101] при исследовании

графитированных образцов, приготовленных из ламповой сажи 3 и кокса 4 со связующим.

На основании значений отношения Видемана—Франца Пауэлл [113] делает вывод, что электронный компонент теплопроводности при 273° К составляет около 0,5% и при 1073° К — 5,7% от общей теплопроводности графита. Он показал также, что теплопроводность поликристаллических графитов коррелирует с их электропроводностью. Согласно Пауэллу, уравнение, связывающее эти два параметра при температурах выше комнатной, имеет вид

$$\lambda\rho T^{-1} = 0,1229T^{-1,8}. \quad (V-58)$$

Для многих поликристаллических графитов произведение ($\lambda\rho$) при комнатных температурах является постоянной величиной. Последняя может быть определена из уравнения (V-58) и равна приблизительно 0,00129. Эмпирическое уравнение (V-58) дает возможность оценивать теплопроводность поликристаллических графитов по их электропроводности.

13. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБРАБОТКИ НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ УГЛЕРОДИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Изучению зависимости теплопроводности углеродистых материалов от их термической обработки вплоть до температур графитации посвящено несколько работ [61, 66, 94, 112]. В них показано, что коэффициент теплопроводности графитирующихся углеродистых об-

разцов возрастает с повышением температуры обработки.

Касаточкин с сотрудниками [61] изучали теплопроводность углеродистых порошков, по-

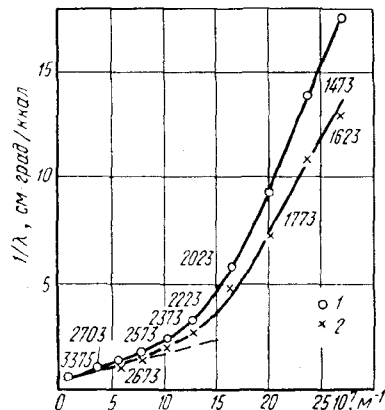


Рис. 58. Зависимость теплового сопротивления ($1/\lambda$) от обратной величины диаметра кристаллитов ($1/L_d$)

этому их результаты в среднем на два порядка ниже, чем значения коэффициентов теплопроводности, полученные в работе [112]. Кроме того, они обнаружили небольшое увеличение теплопроводности у порошков термической сажи с повышением температуры ее обработки. У канальной сажи эта тенденция повышения теплопроводности при температуре обработки около 3000°K сменяется уменьшением λ .

На рис. 58 представлена зависимость обратной величины теплопроводности (теплового сопротивления) от обратной величины диаметра кристаллитов [112]. Данные приведены для двух температур измерения: 1 — 295°K и 2 — 385°K . На рисунке указаны также темпера-

туры ($^\circ\text{K}$) обработки прессованных образцов из кокса.

Из рис. 58 следует, что тепловое сопротивление хорошо графитированных образцов изменяется линейно в зависимости от обратной величины диаметра кристаллитов (пунктирная прямая). В этом случае тепловое сопротивление обусловлено, с одной стороны, рассеянием фононов на границах кристаллитов, а с другой — фонон-фононными столкновениями. Последняя составляющая теплового сопротивления может быть найдена экстраполяцией прямой в сторону бесконечно больших диаметров кристаллитов.

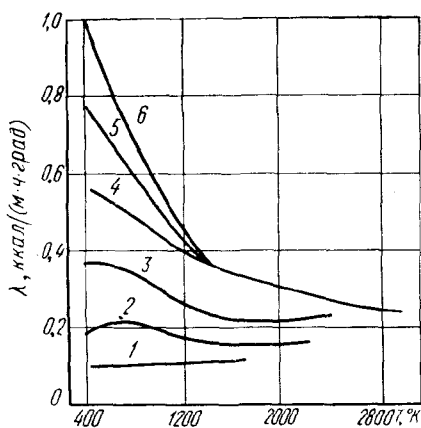


Рис. 59. Температурные зависимости λ перпендикулярно оси прессования заготовок, подвергнутых различной термообработке, $^\circ\text{K}$:

1 — 1173; 2 — 2073; 3 — 2373; 4 — 2673; 5 — 2973; 6 — 3273

Рост теплового сопротивления с понижением температуры обработки углеродистых образцов (рис. 58) обусловлен в основном рассеянием фононов на структурных неоднородностях

[61], хотя роль электронной составляющей теплопроводности с понижением температуры обработки, по-видимому, возрастает [113].

На рис. 59 приведены кривые, характеризующие температурную зависимость теплопроводности перпендикулярно оси прессования углеродистых заготовок из нефтяного кокса, подвергнутых различной термообработке [66].

По сообщению автора [66], значения коэффициентов теплопроводности образцов, вырезанных вдоль оси прессования, были на 10—15% больше значений, указанных на рис. 59. Изображенные кривые подтверждают предсказывания Мрозовского [98] об изменении с ростом температуры коэффициента теплопроводности углеродистых образцов, состоящих из кристаллитов разной величины и степени совершенства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жданов Г. С. Физика твердого тела. Изд-во МГУ, 1961.
2. Епифанов Г. И. Физика твердого тела. Изд-во «Высшая школа», 1965.
3. Пайерлс Р. Квантовая теория твердых тел. ИЛ, 1956.
4. Тарасов В. В. ДАН СССР, 1945, т. 46, с. 117.
5. Тарасов В. В. ДАН СССР, 1947, т. 58, с. 577.
6. Тарасов В. В. ЖФХ, 1950, т. 24, № 1, с. 111.
7. Тарасов В. В. ЖФХ, 1952, т. 26, № 5, с. 759.
8. Тарасов В. В. ЖФХ, 1953, т. 27, № 9, с. 1430.
9. Тарасов В. В. Труды Института кристаллографии. Изд-во АН СССР, 1954, вып. 10, с. 304.
10. Тарасов В. В. ДАН СССР, 1955, т. 100, № 2, с. 307.
11. Тарасова Л. М., Тарасов В. В. ДАН СССР, 1956, т. 107, № 5, с. 719.
12. Лифшиц И. М. ЖЭТФ, 1952, т. 22, № 4, с. 471.
13. Лифшиц И. М. ЖФХ, 1953, т. 27, № 2, с. 294.
14. Черноплеков Н. А. Успехи химии, 1956, т. 25, № 3, с. 288.
15. Черноплеков Н. А. ЖФХ, 1951, т. 25, № 7, с. 878.
16. Ицкевич Е. С., Конторович В. М. ЖЭТФ, 1957, т. 32, № 1, с. 175.
17. Komatsu K., Nagamiya T. J. Phys. Soc. Japan, 1951, v. 6, p. 436.
18. Gurney R. W. Phys. Rev., v. 88, № 3, p. 465.
19. De Sorbo W., Tyler W. W. J. Chem. Phys., 1953, v. 21, № 10, p. 1660.
20. Krumhansl J., Brooks H. J. Chem. Phys., 1953, v. 21, № 10, p. 1663.
21. Klemens P. G. Austral. J. Phys., 1953, v. 6, № 4, p. 405.
22. Nagamiya T., Komatsu K. J. Chem. Phys., 1954, v. 22, № 8, p. 1457.
23. Bergelid U. a. o. Phil. Mag., 1954, v. 45, № 367, p. 851.
24. Webb F. J., Wilks J. Proc. Roy. Soc., 1955, A230, № 1183, p. 549.
25. De Sorbo W. J. Chem. Phys., 1955, v. 23, № 10, p. 1970.
26. De Sorbo W. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, № 18, p. 4713.
27. Keesom P. H., Pealman N. Phys. Rev., 1955, v. 99, № 4, p. 1119.
28. Komatsu K. J. Phys. Soc. Japan, 1955, v. 10, № 5, p. 346.
29. Sherry P. B., Coulson C. A. Proc. Phys. Soc., 1956, B69, № 12, p. 1326.
30. Baldock G. R. Phil. Mag., 1956, v. 1, № 9, p. 789.
31. Yoshimori A., Kitano Y. J. Phys. Soc. Japan, 1956, v. 11, № 4, p. 352.
32. Newell C. F., J. Chem. Phys., 1955, v. 23, № 12, p. 2431.
33. Newell C. F. J. Chem. Phys., 1956, v. 24, № 5, p. 1049.

34. Newell C. F. J. Chem. Phys., 1957, v. 27, № 1, p. 240.
35. Phys. a. Chem. Solids, 1958, v. 6, № 4, p. 352, 367, 380.
36. Кеезом П., Пирлман Н. В кн. «Физика низких температур», ИЛ, 1959, с. 345.
37. Blackman L. C. F. Research, 1960, v. 13, № 11, p. 441.
38. Морозов М. Г., Пекальн Л. А. В сб. «Конструкционные углеграфитовые материалы», вып. 1 Изд-во «Металлургия», 1964, с. 196.
39. Komatsu K. J. Phys. a. Chem. Solids, 1964, v. 25, № 7, p. 707.
40. Nernst W. Ann. d. Phys., 1911, Bd 36, № 12, S. 395.
41. Magnus A. Ann. d. Phys., 1923, Bd 70, S. 303.
42. Рубцов В. М. Изв. вузов, Физика, 1963, № 5, с. 147.
43. Хоконов Х. Б. Ученые записки Кабардино-Балкарского госпединститута, вып. 13. Нальчик, 1957, с. 349.
44. Перваков В. А., Хоткевич В. И. Доклад на VIII совещании по физике низких температур. Киев. Изд-во АН СССР, 1961.
45. Flubacher P. a. o. J. Phys. a. Chem. Solids, 1960, v. 13, № 1—2, p. 160.
46. Montroll E. W. J. Chem. Phys., 1950, v. 18, № 1, p. 183.
47. Hoeven B. J. C. van der., Keesom P. H. Phys. Rev., 1963, v. 130, № 4, p. 1318.
48. Rasor N. S., McClelland J. D. J. Phys. a. Chem. Solids, 1960, v. 15, № 1—2, p. 17.
49. Френкель Я. И. Введение в теорию металлов. М.—Л. Госизд-во технико-теоретической литературы, 1950.
50. Крафтмахер Я. А., Шестопал В. О. Ж. прикладной механики и технической физики, 1965, № 4, с. 170.
51. Термические константы неорганических веществ. Сост. Бричке Э. В., Капустинский А. Ф. и др. Изд-во АН СССР, 1949.
52. Введенский А. А. Термодинамические расчеты нефтехимических процессов. Госполтехиздат, 1960.
53. Термодинамические свойства неорганических веществ. Под ред. Зефинова А. П. Атомиздат, 1965.
54. Maier, Kelly. J. Am. Chem. Soc., 1932, v. 54, p. 3243.
55. Ван Кревелен Д. В., Шурер Ж. Наука об угле. Госгортехиздат, 1960.
56. Агроскин А. А. Физические свойства угля. Metallurgizdat, 1961.
57. Агроскин А. А., Гончаров Е. И. Кокс и химия, 1965, № 7, с. 8.
58. Агроскин А. А. Физика угля. Изд-во «Недра», 1965.
59. Замолуев В. К. и др. Изв. АН СССР, ОТН, 1958, № 5, с. 131.
60. Касаточкин В. И. и др. Атомная энергия, 1959, т. 7, № 3, с. 272.
61. Касаточкин В. И. и др. ДАН СССР, 1960, т. 135, № 1, с. 121.
62. Касаточкин В. И., Финкельштейн Г. Б. В сб. «Химическая переработка топлив». Изд-во «Наука», 1965, с. 264.
63. Замолуев В. К. и др. ДАН СССР, 1960, т. 133, № 5, с. 1143.
64. Куниц Н. Ф., Шулепов С. В. ДАН СССР, 1955, т. 104, № 3, с. 401.
65. Шулепов С. В. Ученые записки Челябинского пединститута, 1958, т. 5, вып. 1, с. 181.
66. Лутков А. И. В сб. «Конструкционные материалы на основе графита», вып. 2. Изд-во «Металлургия», 1966, с. 88.
67. Сб. «Вопросы физики твердого тела», вып. 1. Челябинск. Изд. Челябинского пединститута, 1966, с. 46.
68. Сб. «Вопросы физики твердого тела», вып. 11. Челябинск, Изд. Челябинского пединститута, 1969, с. 11.
69. Карапетьянц М. Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. Изд-во «Наука», 1965.
70. Введенский А. А. Физико-химические константы органических соединений. Л., Госхимиздат, 1961.
71. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник, т. II. Изд-во АН СССР, 1962.
72. Rossini F. D. a. o. Selected values of physical a. thermodynamic properties of Hydrocarbons. USA, 1953.
73. Шубников А. В. Кристаллография, 1956, т. I, с. 95.
74. Grüneisen E., Goens E. Z. Phys., 1924, Bd 29, S. 141.
75. Proc. Phys. Soc., 1945, v. 57, p. 6, № 324, p. 486, 477.
76. Шулепов С. В. Атом углерода и искусственный графит. Челябинск. Южно-Уральское книжное изд-во, 1965.
77. Structure Reports, 1951, v. 11, p. 187.
78. Baskin Y., Meyer L. Phys. Rev., 1955, v. 100, № 2, p. 544.
79. Matuyama E. Carbons, 1958, v. 7, № 1, p. 12.
80. Steward E. G., Cook V. P. Nature (L.), 1959, v. 185, № 4706, p. 78.
81. Kellett E. A., Richards V. P. J. Nucl. Mater., 1964, v. 12, № 2, p. 184.
82. Jenkins G. M. J. Nucl. Mater., 1964, v. 13, № 1, p. 33.
83. Шулепов С. В. и др. Заводская лаборатория, 1963, № 5, с. 624.
84. Смирнова Э. А. Изв. вузов, Физика, 1969, № 8, с. 52.
85. Райт В. в кн. «Техника высоких температур», под ред. Кэмпбелла И. Э. ИЛ, 1959, с. 115.
86. Слай Д. В кн. «Ядерные реакторы», т. III (материалы для ядерных реакторов). ИЛ, 1959, гл. 9.
87. Yamaguchi T. J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. sec., 1960, v. 63, № 2, p. 229, A12.
88. Фиалков А. С., Давидович Я. Г. ЖПХ, 1961, т. 34, № 2, с. 300.
89. Сухоруков И. Ф. и др. Нефтепереработка и нефтехимия, 1964, № 9, с. 20.
90. Смирнова Э. А., Шулепов С. В. Материалы конференции по итогам научно-исследовательской работы. Челябинск, Изд. Челябинского пединститута, 1962, с. 11.
91. Шулепов С. В., Смирнова Э. А. Тезисы докладов III Всероссийской научной конференции по физике полупроводников и диэлектриков. Краснодар. Изд-во «Советская Кубань», 1963, с. 8.
92. Смирнова Э. А., Шулепов С. В. Труды физико-математического факультета Челябинского пединститута, 1964, т. 2, с. 153.
93. Шулепов С. В. и др. ГОСИНТИ, 1965.
94. Лукина Э. Ю., Николаев А. И. В сб. «Конструкционные материалы на основе графита», вып. IV. Изд-во «Металлургия», 1969, с. 51.
95. Чиркин В. С. Теплофизические свойства материалов. Физматгиз, 1959.
96. Фиалков А. С. Технология и оборудование электроугольного производства, М.—Л. Госэнергоиздат, 1958.
97. Фиалков А. С. и др. ДАН СССР, т. 166, № 1, с. 77.
98. Gzowski S. Phys. Rev., 1952, v. 86, № 2, p. 251.
99. Powell R. W., Schofield F. H. Proc. Phys. Soc., L, 1939, v. 51, p. 153.
100. Драбл Дж., Голдсמיד Г. Теплопроводность полупроводников. ИЛ, 1963.
101. Tyler W. W., Wilson A. C. Phys. Rev., 1953, v. 89, № 4, p. 870.
102. Най Дж. Физические свойства кристаллов. ИЛ, 1960.
103. Bergman R. Proc. Phys. Soc., L., 1952, A65, p. 1029.
104. Slack G. A. Phys. Rev., 1962, v. 127, № 3, p. 694.
105. Klein C. A., Holland M. G. Phys. Rev., 1964, v. 136, № 2A, p. 575.
106. Bergman R. Industr. Carbon a. Graphite, L., 1958, p. 42.
107. Smith A. W. Phys. Rev., 1954, v. 95, p. 1095.
108. Bowman J. C. a. o. Industr. Carbon a. Graphite, L., 1958, p. 52.
109. Волга В. И. и др. В сб. «Конструкционные материалы на основе графита», вып. V. Изд-во «Металлургия», 1970, с. 84.
110. Dolloff R. T., Meers J. T. J. of Metals, 1962, № 5, p. 351.
111. Smith A. W. Phys. Rev., 1954, v. 93, № 4, p. 952.
112. Castle J. G. Proc. 1st and 2nd Conf. on Carbon, 1956, p. 13, 155.
113. Powell R. W. Industr. Carbon a. Graphite, L., 1958, p. 46.
114. Apacker W. F., Mannkopf R. Naturwissenschaften, 1959, Bd 46, № 6, p. 199.
115. Vardi J., Hoch M. J. Amer. Ceram. Soc., 1963, v. 46, № 3, p. 129.
116. Гуменюк В. С., Лебедев В. В. ФММ, 1961, т. 11, № 1, с. 29.
117. Лутков А. И. и др. Химия твердого топлива, 1970, № 1, с. 132.

Термодинамика процесса графитирования

1. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

При изучении процессов термической обработки углеродистых веществ при получении искусственного графита и нахождения оптимальных режимов ведения этих процессов всегда стоят две основные задачи. Первая задача является термодинамической и заключается в изучении состояний термодинамического равновесия углеграфитовых систем при заданных внешних условиях. Вторая задача является кинетической и более сложной по сравнению с первой. Она заключается в определении скоростей процессов, которые обеспечивают переход углеродистого вещества из исходного состояния в конечное. Решение задач интенсификации производственных процессов получения углеграфитовых материалов, естественно, связано с результатами исследований кинетических проблем.

Сложность кинетических задач состоит в том, что в реальных условиях процессы в системах могут идти не только в том направлении, которое предсказывает термодинамика. Здесь все будет определяться соотношением скоростей одновременно идущих процессов в системе. При определенных условиях система может перейти из более стабильного состояния в менее стабильное, находиться в этом неравновесном состоя-

нии сколь угодно долго и не релаксировать.

Однако, несмотря на определяющий характер кинетических факторов, термодинамическое рассмотрение процессов графитации и создание термодинамической теории графитообразования в твердой фазе углеродистого вещества остаются очень важными задачами науки об углеводе.

Автор с сотрудниками изучили температурные зависимости теплоемкости и теплового расширения углеграфитовых материалов (см. гл. V), измерили теплоты сгорания различных углеродистых тел в зависимости от температуры их обработки. Полученные экспериментальные результаты использованы в расчетах термодинамических характеристических функций гомогенно графитирующихся углеродистых материалов.

При постановке указанных экспериментальных работ автор исходил из следующих общих предпосылок.

Во-первых, исследования низкотемпературной теплоемкости показали, что несовершенные графиты имеют повышенную теплоемкость по сравнению с теплоемкостью совершенного монокристаллического графита. Кривые, изображающие температурную зависимость их теплоемкости, расположены выше, чем аналогичная кривая для совершенного монокристал-

лического графита. Легко предсказать, что энтальпия первого графита будет больше, чем энтальпия второго. Следовательно, при превращении несовершенного графита в совершенный должна выделяться энергия.

Во-вторых, учитывая, что зависимость энтропии от температуры получается также интегрированием функции теплоемкости от температуры, но только деленной на температуру, то и в этом случае можно получить два семейства первообразных функций для двух видов графитов. Задача осложняется, однако, тем, что здесь постоянные интегрирования также неопределимы. Правда, иногда их приравнивают к нулю на основании тепловой теоремы Нернста. В случае углеграфитовых тел этого делать нельзя, так как последние не являются «нернстовскими» телами. Тем не менее, анализируя температурные зависимости теплоемкости различных графитов, можно прийти к выводу, что переход несовершенного графита в более совершенный в структурном отношении графит должен сопровождаться уменьшением энтропии тела.

В-третьих, зная, что коксы обладают положительной теплотой образования, можно полагать, что при их графитации эта теплота выделяется.

Учитывая все сказанное, а также принимая во внимание ранее исследованные зависимости электрических, термоэлектрических и гальваномагнитных свойств углеродистых

тел от температуры их графитации, можно было схематично предсказать изменения энтропии и энтальпии углеродистых тел в процессе графитации. Проведенные экспериментальные работы полностью подтвердили справедливость высказанных предположений.

2. О МОЛЕКУЛЯРНОМ МЕХАНИЗМЕ ПРОЦЕССА ГРАФИТАЦИИ

Теоретические основы получения искусственного графита путем графитации углей были разработаны Веселовским [1—4]. Он указал на несостоятельность карбидной теории и перенес представления, развитые для термической рекристаллизации металлов, на процессы графитации углеродистых веществ.

До работ Веселовского доминирующее положение занимала карбидная теория Ачесона. На основании имеющихся фактов Ачесон развил теорию [5—8], из которой следовало, что для образования графита из углей необходимы карбидообразующие вещества, например, окислы кремния, алюминия, железа, марганца, кальция и т. п. О качестве полученного искусственного графита Ачесон судил по содержанию золы в продуктах и по их сходству с естественными графитами.

Впервые, как пишут Арндт и Поллак [9], карбидную теорию подверг критике Арсем в 1911 г. Исследуя графитацию нефтяного кокса, он показал, что малозольный нефтяной кокс

графитируется лучше, чем мгнозольный антрацит. Нефтяной кокс и антрациты лучше графитируются, если их предварительно обеззолить химическими методами. Для объяснения обнаруженных фактов было высказано предположение, что углеродистые вещества состоят из двух родов молекул: одни из них способствуют графитации, а другие нет. Считалось, что нефтяной кокс полностью состоит из молекул первого рода, а антрацит — частично.

В 1917 г. Дебай и Шеррер [10], исследуя интерференцию рентгеновских лучей от беспорядочно ориентированных частичек, обнаружили большое сходство между рентгенограммами графита и аморфного углерода. Оказалось, что положения некоторых интерференционных линий на рентгенограммах аморфного углерода (сахарного и ретортного углей, саж) совпадают с положениями некоторых интерференционных линий на рентгенограммах графита. Обнаруженное сходство интерференционных картин привело авторов этого классического исследования к выводу о том, что аморфный углерод представляет собой мелкозернистый графит.

Однако еще в 1925 г. Руфф, Шмидт и Ольбрих [11] возражали против такой только количественной трактовки. Они считали, что выводы Дебая и Шеррера о существовании только двух кристаллических модификаций углерода (алмаза и графита) недостаточно обоснованы. По их мнению, малое число интерференционных

линий, различия в интенсивностях (по сравнению с линиями на рентгенограммах графита) — все это дает основание качественно отличать аморфный углерод от графита. Очень чистые древесные угли и саж, полученные при низких температурах, не графитируются, т. е. сохраняют свою структуру, даже при нагревании до температуры 2500°. На их рентгенограммах не обнаруживается линий, характерных для графита.

Другие углеродистые материалы (кокс, антрациты) после высокотемпературной обработки дают продукты, близкие по своим свойствам к графиту. Указанные выше авторы назвали их «паракристаллической» формой углерода, т. е. промежуточной формой между аморфным углеродом и графитом.

Не будучи сторонниками карбидной теории графитации, Руфф и его сотрудники придавали, однако, большое значение карбидообразующим примесям. Они считали, что определяющими факторами в образовании графита являются температура и каталитическое действие примесей. Ими установлено, что каталитическое действие примесей в газовой фазе зависит от вида катализатора, диссоциации его карбидов и от кинетических факторов. Авторы располагали исследованные примеси по их катализирующей способности в следующий ряд: $B > Al > V_2O_5, B(OH)_3, Al_2O_3 > Fe, Mn > Si, SiO_2 > MgO$.

Ардт и Поллак [9] провели обширные исследования об-

жига и графитации разнообразных углеродистых материалов (антрацитов, нефтяного и газового коксов, древесного и ретортного углей). В качестве показателя степени графитации они использовали электропроводность углеродистого материала.

Анализируя наблюдаемые факты, Ардт и Поллак подтвердили вывод Дебая и Шеррера о том, что между графитом и аморфным углеродом нет резкой границы. Они считают, что угли можно рассматривать как сильно диспергированный графит, обладающий большой поверхностной энергией. Следовательно, аморфный углерод должен иметь большую теплоту сгорания, чем графит. В качестве экспериментальных доказательств высказанного положения они ссылаются на работы Рота по теплотам сгорания. Последний, действительно, определил, что теплота сгорания аморфного углерода больше (8060 кал/г), чем теплота сгорания α -графита (7832 кал/г) и β -графита (7856 кал/г). Такой взгляд на угли, естественно, отразился и на представлениях о механизме процесса графитации. Авторы исследования сравнили графитацию углеродистых веществ с процессом рекристаллизации металлов.

Гофман и Вильм [12], проведя рентгенографическое исследование цейлонского и ретортного графитов, блестящего углерода, ацетиленовой сажи, активных углей и т. п., подтвердили, по существу, взгляды предыдущих исследователей на процесс графитообразования.

Они установили, что величина кристаллов графита увеличивается с повышением температуры графитации, но ее рост зависит также и от других факторов.

Веселовский развил теорию графитообразования на основе учения о дисперсной структуре [13]. Основные положения теории сводятся к следующему [1—3]:

1. Искусственный графит получается за счет термической графитации, а не за счет распада карбидов и выделения графита из газовой среды.

2. Графитация углеродистых веществ обусловлена укрупнением кристаллов графита вследствие рекристаллизации. Она начинается для каждого угля при определенной температуре. При каждой данной температуре рекристаллизация идет очень быстро и до определенного предела.

3. Не все угли могут быть хорошим сырьем для получения искусственного графита, не все они дают графит одинакового качества. При графитации проявляется специфическая природа угля. Последняя, по Веселовскому, заключается в особенностях дисперсной структуры, которая налагается на молекулярную структуру графита и искажает его свойства.

4. Примеси существенного влияния на графитацию не оказывают. Однако образование графита через карбиды имеет место при термической графитации.

Таким образом, Веселовский в первых своих работах представлял процесс графитации как

процесс количественного роста кристаллов графита без каких-либо качественных изменений. Изменение свойств углеродистого материала с повышением температуры графитации он связывал с увеличением размеров кристаллов графита с ростом температуры обработки. Отметим, что рекристаллизационная теория Веселовского хорошо объясняла накопленные к тому времени экспериментальные результаты.

Аналогичных взглядов придерживался Сатановский [14].

Божко [15, 16], исследуя графитацию нефтяного, смоляного и литейного коксов и антрацитов, пришел к выводу, что в рекристаллизационных процессах значительную роль играют примеси. Они, превращаясь при высоких температурах в жидкую или газообразную фазу, значительно облегчают диффузию атомов углерода, и поэтому рост кристаллов графита ускоряется. Это подтверждается данными рентгеноструктурного анализа.

Уоррен [17], Биско и Уоррен [18], исследуя разные образцы сажи, высказали предположение, что частицы сажи состоят из пачек графитовых слоев, беспорядочно ориентированных вокруг нормали к ним. Это предположение основывалось на том, что на рентгенограммах сажи обнаруживались лишь линии (hko) и (ool), но не было линий (hkl). Параметр c у исследованных сажей колебался от 6,90 до 7,3 — определен по отражению (002), и от 6,70 до 6,98 — определен по отражению (004), а у графита он был

равен 6,697 Å. Однако параметры a сажи и графита различались незначительно. Описанная структура была названа турбостратной структурой углеродистого вещества. Берль с сотрудниками [19, 20] назвал такое состояние углеродистого вещества «мезоморфной фазой».

Уайт и Джэрмер [21] провели электрографическое исследование углерода, полученного пиролизом метана и осажденного на кварце. Они пришли к заключению, что полученная газовая сажа состоит из псевдокристаллов, в каждом из которых атомы углерода расположены в углах шестиугольников, как в графите, но соседние слои разориентированы друг относительно друга.

В более поздней работе Гаушко и Уоррен [22], исследуя графитацию сажи, пишут, что типичная сажа состоит из слоев диаметром 20—30 Å, расположенных грубо параллельно друг другу, но не ориентированных вокруг нормали к ним. Однако, когда диаметр слоя достигает приблизительно 100 Å, слои начинают взаимно ориентироваться. Это приводит к искажениям двумерных максимумов (hk), которые в конце графитации превращаются в интерференционные максимумы графита (hkl). До начала графитации расстояние между слоями составляло 3,44 Å. Авторы отмечают, что уже на ранних стадиях графитации некоторые пары слоев взаимно ориентируются и расстояние между ними уменьшается до 3,35 Å.

Франклин [23] применила метод диффузного рассеяния рентгеновских лучей в исследованиях углеродистого материала, полученного пиролизом хлористого поливинилена при 1000° С в атмосфере азота. Она установила, что 65% углеродистого вещества состоит из плоских графитоподобных слоев диаметром около 16 Å и 35% его составляют органические соединения, дающие рассеяние рентгеновских лучей, аналогичное рассеянию в газах. Было установлено также, что 55% графитоподобных слоев сгруппированы в пачки с расстоянием между слоями 3,7 Å. Остальная часть графитоподобных слоев не была сгруппирована.

Изучая структуру углей разного происхождения, подвергнутых термообработке между 1000 и 3000° С, Франклин [24] разделила изученные вещества на два класса — графитирующиеся и неграфитирующиеся угли.

Неграфитирующиеся угли состоят из малых по размерам графитоподобных слоев, число которых в пакетах невелико. Они всегда дают очень сильное и протяженное рассеяние рентгеновских лучей на малых углах. Такая картина рассеяния указывает на то, что эти угли имеют значительную тонкую пористость, которая получается вследствие возникновения при низкой температуре (около 500°) жесткой структуры. Последняя образуется в тех углах, в которых сильные боковые связи соединяют между

собой маленькие пакеты слоев и препятствуют их развитию.

В графитирующихся углях (нефтяные и каменноугольные коксы и т. п.), обработанных при 1000° С, рассеяние на малых углах легко наблюдаемо, но оно более слабое и ограниченное. Число слоев в пакетах у них значительно больше, чем в случае неграфитирующихся углеродистых веществ [23].

Подобные взгляды на способность углей разного происхождения к графитации подтверждаются исследованиями Майера [25], который использовал в этих целях реакцию Броди.

Касаточкин с сотрудниками [26—31] провели глубокие по своему содержанию исследования ископаемых углей и их составляющих.

Отвергая взгляды на угли как на микрокристаллический графит, Касаточкин с сотрудниками предполагают, что изменение степени межмолекулярной ориентации обусловлено ростом атомных сеток при термическом разложении боковых молекулярных цепей. Естественно, что рост атомных сеток зависит от таких факторов, как скорость процесса обработки, характер молекулярной структуры исходного угля и его элементарный состав.

Данилов и Зубко [32, 33, с. 305], Данилов и Сериков [33, с. 327], Зубко и Спектор [35—37], изучая рентгенографически структуру углей и коксов, пришли к выводу, что эти углеродистые вещества не являются высокодисперсным графитом. Получающиеся на рентгенограммах этих веществ ин-

терференционные максимумы настолько размыты, что занимают область, соответствующую нескольким линиям графита, и приписывать им определенную линию графита нельзя. Для расшифровки таких рентгенограмм авторы применили метод интегрального анализа кривых интенсивности. Они предложили для описания углеродистых веществ две модели — сетчатую и кристаллитную. Угли и коксы имеют сетчатую структуру, в основе которой лежат правильные графитоподобные сетки. Последние при упаковке в блоки (пакеты) располагаются параллельно друг другу, не приобретая правильной взаимной ориентации, характерной для графита (кристаллитная модель).

Таким образом, анализ результатов рентгенографических и электронографических исследований углей и коксов показал, что прежняя трактовка этих данных не была однозначной. Микрофотометрические кривые, снятые с рентгенограмм углей и коксов, указывают не только на сходство структур указанных веществ и графита, но и на качественные различия между ними.

В связи с рассмотренными работами рекристаллизационная теория графитации подлежит пересмотру. Изменение свойств углеродистых веществ с увеличением температуры графитации нельзя объяснить только с точки зрения количественных изменений размера кристаллов графита. Установленные закономерности в поведении углеродистых материа-

лов при графитировании позволяют считать, что процесс графитации сопровождается качественными изменениями в состоянии подвергнутых графитации веществ.

В работах [38—46] было установлено, что графитация является более сложным многоступенчатым процессом, чем это следует из рекристаллизационной теории.

Автор [38, 39] показал, что в интервале температур обработки углеродистых веществ 1273—2873° К можно выделить три специфические стадии, различающиеся по характеру упорядочения атомов углерода. Рассмотрим кратко молекулярный механизм процессов, протекающих в углеродистых веществах при указанных температурах обработки.

Первая стадия начинается при более низких температурах, чем 1273° К, и протекает до температур 1600—1700° К. На этой стадии идут процессы карбонизации и ароматизации углеродистого вещества за счет углерода, выделяющегося при разложении остатков органических соединений. За счет уменьшения нерегулярной части углеродистого вещества с повышением температуры карбонизации идут процессы молекулярной упорядоченности.

Вторая стадия (впоследствии Касаточкин и Каверов назвали ее предкристаллизационной) протекает в интервале температур 1670—2373° К. Здесь наблюдается дальнейшее упорядочение атомов углерода в более совершенную структуру. Наряду с ростом молекулярных

слоев идет процесс упорядочения их в пакеты, образуются так называемые переходные формы углерода [41—44].

Третья стадия, или стадия гомогенной графитации, начинается с температуры 2273—2373° К, когда переходные формы углерода, формирующиеся на предкристаллизационной стадии, начинают превращаться в поликристаллический графит. На этой стадии протекают процессы азимутальной ориентации углеродных сеток и сближения их в пакетах турбостратной структуры, т. е. идут процессы трехмерной кристаллизации в твердой фазе¹.

Неграфитирующиеся угли могут быть подвергнуты гетерогенной кристаллизации, которая связана с конденсацией паров углерода на центрах кристаллизации и протекает с заметной скоростью при температурах выше 3200° К [44—46]. Правда, примеси могут оказывать каталитическое влияние и понижать температуру гетерогенной графитации [46].

В работе [40] Крылов принял попытку представить процесс графитации как фазовый переход в однокомпонентной системе, аналогичный бездиффузионным превращениям в переохлажденных твердых растворах, описанным Курдюмовым [47]. К сожалению, эта точка зрения на процесс графитации не была детально раз-

¹ При температурах около 3300° К и выше в углеродистом веществе могут идти процессы кристаллизации, связанные с переносом материала через газовую фазу (гетерогенная кристаллизация).

вита в последующих работах [48, 49].

Цудзуку и Кобаяси [50], используя современные представления о строении реального твердого тела, пытались объяснить процесс графитообразования в твердой фазе с точки зрения теории дислокаций. Авторы дислокационной теории графитации рассмотрели восемь основных типов внутрикристаллических границ, которые различаются по расположению дислокаций и точечных дефектов. Они полагают, что боковой рост кристаллов, характерный для ранней стадии графитации, происходит благодаря движению и слиянию так называемых границ излома, которые возникают большей частью при вертикальном выравнивании краевых дислокаций. Возникающие напряжения сдвига, вызванные взаимным давлением анизотропно растущих в процессе графитации кристаллов, в значительной степени влияют на рост кристаллов. Завершение образования трехмерной структуры графита при высокой температуре (выше 2300° К) происходит благодаря слиянию винтовых дислокаций, что создает впечатление вращения сеток вокруг гексагональной оси *c*. Делая некоторые предположения, авторы дислокационной теории подсчитали, что движущие силы вращения кристаллов составляют более 10^8 кГ/м², т. е. имеют тот же порядок, что и напряжения сдвига.

Меринг и Майер [51] посвятили свое исследование также механизму процесса графита-

ции. Обобщая большое количество экспериментальных данных, полученных разными исследователями, авторы названной работы ставят вопрос о пересмотре существующих в настоящее время взглядов на процесс графитации, особенно на его предкристаллизационную стадию.

Они считают, что структура элементарного атомного слоя в турбостратном пакете существенно отличается от структуры графитового слоя. Она не является строго периодической, поэтому, естественно, такие слои не могут взаимно упорядочиваться и образуют турбостратную структуру. В последней слои не эквидистантны и расстояния между ними колеблются вокруг среднего значения $3,44 \text{ \AA}$, в отличие от эквидистантных слоев в структуре графита. По-видимому, углеродистые материалы с турбостратной структурой можно представить как особое состояние твердого тела, не имеющее упорядоченной трехмерной структуры, но и отличающееся от состояний, характеризующихся двумерной упорядоченностью атомов углерода.

Важно отметить, что возникновение и развитие турбостратной структуры углеродистого вещества на предкристаллизационной стадии графитации, как впервые экспериментально доказали автор этой работы и Ярмочкина [52, с. 35], сопровождается поглощением энергии, т. е. процессы этой стадии в основном эндотермические [52, с. 35, 46]. Доказано также, что формирование турбострат-

ной структуры сопровождается ростом энтропии углеродистого вещества [52, с. 46].

Атомы углерода в сетках турбостратной структуры не занимают идеальных положений, а смещены относительно плоскости сетки. Среднеквадратичное этих смещений довольно велико и составляет $0,14—0,17 \text{ \AA}$ [51].

Смещения атомов углерода можно объяснить, если отказаться от отождествления элементарного атомного слоя турбостратной структуры и слоя структуры графита и предположить, что в турбостратной структуре атомы углерода находятся в несколько ином валентном состоянии, чем состояние sp^2 -гибридизации. На стадии графитации атомы углерода переходят в состояние sp^2 -гибридизации, а элементарные сетки атомов углерода превращаются в графитовые слои. При этом межслоевое расстояние уменьшается и приближается к предельному ($3,35 \text{ \AA}$).

В работах автора и Ярмочкиной [52, с. 35, 46] экспериментально доказано, что возникновение структуры графита на стадии собственно графитации сопровождается выделением энергии. Внутренняя энергия графитируемого материала, как и следовало ожидать, стала меньше. Произшел индуцированный сброс энергии. Формирование структуры графита привело к уменьшению энтропии и энтальпии углеродистого материала.

Автор с Ярмочкиной и Смирновой изучили термодинамические характеристические

функции некоторых гомогенно графитирующихся углеродистых материалов, исследовали закономерности изменения этих функций в зависимости от температуры графитации, разработали основы термодинамики процесса графитирования углеродистых тел [52, с. 35, 46; 53].

3. ЭНТРОПИЯ КАК ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКАЯ ФУНКЦИЯ СОСТОЯНИЯ УГЛЕГРАФИТОВОГО ТЕЛА

Последовательное изменение состояний углеродистых веществ, подвергаемых графитации, естественно, должно сопровождаться изменением их термодинамических свойств, характеризующих состояние вещества. В частности, такие изменения в процессе графитации будет претерпевать энтропия вещества, так как она, согласно принципу существования энтропии, характеризует термодинамические свойства материала, причем изменение энтропии определяется лишь начальным и конечным состоянием углеродистого вещества и не зависит от пути перехода из одного состояния в другое.

В общем случае вычисление изменения энтропии является довольно сложной задачей и требует значительного количества экспериментальных данных. Задача упрощается лишь в случае обратимых изотермических процессов, когда названная разность значений энтропии равна тепловому эффекту процесса, деленному на абсолютную температуру:

$$\Delta S = q/T_n. \quad (\text{VI-1})$$

Энтропия является аддитивной величиной. Согласно статистической термодинамике, она может рассматриваться как сумма слагаемых, относящихся к различным видам движения частиц системы. В зависимости от состояния системы и характера задачи те или иные составляющие энтропии могут исчезать совсем или их просто не принимают во внимание. Естественно, что так поступают лишь в том случае, когда эти составляющие либо малы, либо их величина остается неизменной при переходе системы из одного фиксированного состояния в другое. При рассмотрении, например, энтропии твердого тела многие из составляющих можно не учитывать. Правда, в этом случае необходимо ввести дополнительно новое слагаемое, отражающее совершенство кристаллической структуры твердого тела ($S_{\text{конф}}$). Тогда энтропия твердого тела может быть представлена в виде суммы двух составляющих:

$$S = S_{\text{конф}} + S_{\text{вibr}}. \quad (\text{VI-2})$$

Чем больше структурная упорядоченность, т. е. чем менее совершенна структура твердого тела, тем больше его энтропия.

Статистический смысл энтропии определяется уравнением Больцмана:

$$S = k \ln W, \quad (\text{VI-3})$$

где S — абсолютное значение энтропии;

k — постоянная Больцмана;

W — термодинамическая вероятность данного состояния системы.

Из уравнения (VI-3) следует, что переход системы из одного состояния в другое приводит к изменению энтропии системы:

$$\Delta S = k \ln W_2/W_1. \quad (\text{VI-3a})$$

Выберем в качестве системы некоторое углеродистое вещество, подвергаемое графитированию. Состояние такой системы можно будет характеризовать двумя макроскопическими параметрами p и T .

Графитообразование при нагревании углеродистых веществ до высоких температур можно рассматривать как последовательный переход углеродистого вещества через ряд промежуточных состояний до своего конечного состояния — состояния поликристаллического графита. Прерывая процесс термической обработки на промежуточных стадиях, получают так называемые переходные формы углерода, имеющие определенный порядок в расположении атомов углерода и обладающие специфичной гаммой механических и физических свойств.

Термодинамическая вероятность переходных форм углерода всегда больше единицы. Она может служить мерой внутреннего беспорядка системы: чем выше термодинамическая вероятность какой-либо переходной формы углерода, тем менее совершенна структура такого вещества. Наоборот, макросостояние, соответствующее идеальному порядку, реализуется только одной конфигурацией и термодинамическая вероятность такого состояния минимальна и равна единице.

Таким образом, энтропия системы выступает как показатель хаотичности расположения атомов углерода в углеродистом веществе: чем меньше энтропия материала, тем совершеннее его структура. Действительно, энтропия естественного цейлонского графита, например при стандартных условиях ($T = 298, 16^\circ \text{K}$, $p = 1 \text{ ат}$) равна $1,29 \pm 0,01$, для искусственного графита получено несколько большее значение ($1,372 \pm 0,005$), а для графита, подвергнутого облучению нейтронами, при тех же стандартных условиях энтропия была равна уже $1,492 \pm 0,009 \text{ кал/(моль} \cdot \text{град)}$ * [54].

Одним из экспериментальных способов определения энтропии системы является калориметрический способ. Измеряя теплоемкость вещества при постоянном давлении (C_p) и при различных температурах (см. гл.V), можно по найденной температурной зависимости теплоемкости определить температурную зависимость энтропии вещества. Действительно, энтропия углеграфитовых тел может быть подсчитана по известной формуле:

$$S = S_0 + \int_0^T C_p d(\ln T), \quad (\text{VI-4})$$

где S_0 — остаточная, или нулевая энтропия.

* Энтропия является экстенсивной величиной, пропорциональной количеству вещества. В физико-химических расчетах энтропию обычно выражают в $\text{кал/(моль} \cdot \text{град)}$ или $\text{дж/(моль} \cdot \text{град)}$. Эту единицу часто называют энтропийной единицей (э. е.).

Таким образом, зная температурную зависимость теплоемкости вещества, по формуле (VI-4) можно вычислить температурную зависимость энтропии.

Однако по формуле (VI-4) энтропия вычисляется лишь в том случае, если в исследуемом температурном интервале в веществе не идут какие-либо фазовые превращения. В противном случае в формулу необходимо ввести коррективы. Она должна быть преобразована с учетом формулы (VI-1). После преобразования общее выражение для энтропии можно записать так:

$$S = S_0 + \int_0^{T_n} C_p d(\ln T) + q/T_n + \int_{T_n}^T C_p' d(\ln T). \quad (\text{VI-4a})$$

При наличии еще одного фазового превращения в веществе выражение (VI-4a) соответствующим образом усложняется и в нем появляются еще два слагаемых и т. д.

4. ТЕПЛОВАЯ ТЕОРЕМА НЕРНСТА И ОСТАТОЧНАЯ ЭНТРОПИЯ УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Прежде чем приступить к вычислению энтропии углеграфитовых материалов, обсудим более подробно вопрос о постоянной интегрирования S_0 , которую называют остаточной энтропией. Вычисление абсолютных значений энтропии невозможно без знания остаточной энтропии системы при 0°K .

Однако тепловая теорема Нернста с дополнительной формулировкой Планка о равенстве нулю остаточной энтропии конденсированных систем применима лишь к равновесным системам [55].

Поэтому чтобы решить задачу об остаточной энтропии углеграфитовых материалов, необходимо выяснить, можно ли отнести названные материалы к нернстовским телам, т. е. телам, для которых справедлив постулат Планка. Если попытаться использовать при рассмотрении интересующих нас материалов уравнения (VI-2) и (VI-3), то можно, по-видимому, прийти к выводу, что конфигурационная составляющая энтропии будет равна нулю только у монокристаллического графита. У остальных углеграфитовых материалов эта составляющая энтропии не равна нулю. Следовательно, углеграфитовые материалы должны иметь остаточную энтропию, т. е. к ним не применим постулат Планка.

Вопрос об остаточной энтропии графита ставился исследователями неоднократно. Гипотеза о существовании нулевой энтропии графита высказывалась в связи с необходимостью объяснить разницу между вычисленными на основании третьего закона термодинамики значениями констант равновесия реакции генераторного газа и экспериментально измеренными и подсчитанными на основании закона действия масс. Экспериментально измеренные константы равновесия были, как правило, ниже вычислен-

ных. Чтобы получить соответствие между экспериментальными и вычисленными значениями констант равновесия, Эйкен [56] высказал гипотезу о том, что β -графит обладает остаточной энтропией при 0°K , равной около $0,6 \cdot 4,18 \text{ э. е.}$ Аналогичные взгляды были высказаны Гордоном [57], который предложил для остаточной энтропии значение $0,5 \cdot 4,18 \text{ э. е.}$

Теребези [58] отверг эту гипотезу на основании изучения констант равновесия для пяти химических реакций. Причем, если в реакциях генераторного газа и образования окиси углерода при взаимодействии β -графита с кислородом в широком температурном интервале указанную гипотезу можно принять или не принять, то изучение реакций восстановления глинозема, образования метана и ацетилена из элементов, по мнению Теребези, однозначно показывает, что такая гипотеза не нужна.

Однако позднее вопрос об остаточной энтропии графита снова неоднократно поднимался исследователями [59, 60] и, по-видимому, его нельзя считать решенным и в настоящее время, хотя после работ Россини с сотрудниками [61] считается, что остаточная энтропия графита равна нулю [62, 63].

Предположение об отличной от нуля остаточной энтропии в значительной степени можно отнести к углеграфитовым материалам, которые по своей кристаллической структуре значительно отличаются от совершенных кристаллических тел.

Переходные формы углерода, да и поликристаллический графит, нельзя считать равновесными системами. Эти тела обладают повышенной внутренней энергией [52, с. 46] и находятся в метастабильном состоянии. Переход в более стабильное состояние связан с индуцированным сбросом энергии углеродистой системой и протекает лишь при высоких температурах [52, с. 35]. Если температура графитации достаточно велика, то время релаксации для графитирующихся материалов мало. При обычных же температурах оно бесконечно велико и переходные формы углерода могут существовать как угодно долго, находясь в метастабильных состояниях. Структура таких тел при комнатных температурах находится как бы в замороженном состоянии.

Если представить энтропию какой-либо углеграфитовой системы в виде суммы (VI-2) двух составляющих — конфигурационной и вибрационной, то можно сделать вывод, что при абсолютном нуле температуры вибрационная составляющая будет равна нулю у всех углеграфитовых материалов, в то время как конфигурационная составляющая энтропии будет равна нулю лишь у идеальной структуры графита. Эта составляющая отражает отклонение структуры углеродистого материала от идеальной структуры графита.

Все вышесказанное позволяет сделать следующее заключение: переходные формы углерода и поликристаллический

графит при температурах, близких к абсолютному нулю, находятся в неравновесных состояниях. К этим системам ввиду их неравновесности не применима расширенная формулировка тепловой теоремы Нернста. Следовательно, при приближении к абсолютному нулю температуры энтропия переходных форм углерода и поликристаллического графита не будет стремиться к нулю, т. е. указанные углеграфитовые тела будут иметь остаточную энтропию. Естественно, что она будет различна для разных углеродистых веществ.

Применяя для нахождения температурной зависимости энтропии различных углеграфитовых материалов методы сравнительного расчета [71—82] и экстраполируя рассчитанные кривые в область низких температур, автор ориентировочно оценил остаточные энтропии переходных форм углерода и искусственного графита, полученного из разных исходных углеродистых материалов [52]. При этом предполагалось, что вблизи абсолютного нуля энтропия исследуемой углеродистой системы не зависит от температуры, т. е. для нее в соответствии с тепловой теоремой Нернста

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0,$$

но, вопреки постулату Планка,

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = S_0 \neq 0, \quad (\text{VI-5})$$

На рис. 60 представлена зависимость остаточной энтропии

углеродистых образцов от температуры их обработки. Из приведенных кривых видно, что остаточная энтропия вначале несколько уменьшается и достигает минимума при температуре приблизительно 1600°K , а затем начинает возрастать с повышением температуры обработки и достигает максимума, который соответствует приблизительно 2300°K .

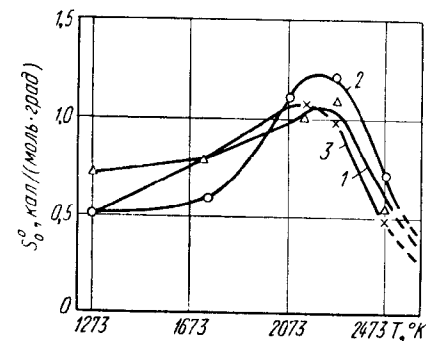


Рис. 60. Изменение остаточной энтропии прессованных образцов в зависимости от температуры их обработки:

1 — крекинговый кокс; 2 — пиролизный кокс; 3 — лековый кокс

Обнаруженное возрастание энтропии на предкристаллизационной стадии свидетельствует о глубокой перестройке структуры углеродистого вещества, которая, как отмечалось ранее, обусловлена процессами не только упорядочения и формирования турбостратной структуры, но и частичного разупорядочения.

Термическая обработка графитируемых углеродистых материалов при температурах выше 2300°K сопровождается уменьшением остаточной энтропии.

5. ЗАВИСИМОСТЬ ЭНТРОПИИ УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Энтропия тела вычисляется согласно уравнению (VI-4). Если за начало отсчета энтропии принять энтропию вещества при стандартных условиях, то последнее уравнение преобразуется к виду

$$\Delta S_T^0 = \int_{298}^T C_p d(\ln T), \quad (VI-6)$$

где

$$\Delta S_T^0 = S_T^0 - S_{298}^0$$

$$\text{и } S_{298}^0 = S_0^0 - \int_0^{298} C_p d(\ln T).$$

Из уравнения (VI-6) следует, что для вычисления энтропии переходных форм углерода необходимо знать температурные зависимости теплоемкости этих веществ.

В ряде работ [64—66] по исследованию теплоемкости коксов и углей показано, что эта величина зависит от многих факторов: температуры, влажности, содержания летучих и минеральных примесей, структуры. Даже температурные зависимости теплоемкости графитов разного происхождения несколько отличаются друг от друга [54, 67, 68]. Естественно, что еще большего разнообразия можно ожидать в случае переходных форм углерода.

Различия в температурных зависимостях теплоемкости углеродистых веществ отражаются и на температурных зависимостях их энтропии.

Во многих термодинамических расчетах температурную зависимость теплоемкости твердых веществ выражают степенными рядами [62, 63, 69]. Такие ряды можно подобрать и для температурных зависимостей теплоемкости углеграфитовых материалов. Для графита и переходных форм углерода в довольно широком интервале хорошо выполняется формула Майера и Келли [70]:

$$C_p = a + bT + cT^{-2}, \quad (VI-7)$$

где *a*, *b* и *c* — постоянные, характеризующие природу углеграфитового материала (см. гл. V).

Представляя теплоемкость углеродистого материала как явную функцию температуры (VI-7) и подставляя последнее выражение в уравнение (VI-6), после интегрирования окончательно получим

$$\Delta S_T = a(\ln T - \ln 298) + b(T - 298) - 1/2c(1/T^2 - 1/298^2). \quad (VI-8)$$

По формуле (VI-8) можно рассчитывать температурные зависимости энтропии различных углеграфитовых материалов, для которых справедлива формула Майера и Келли (VI-7).

Подставляя в формулу (VI-8) соответствующие значения постоянных *a*, *b* и *c*, получим температурные зависимости энтропии ΔS_T переходных форм углерода и искусственного графита (см. табл. 19)

Из табл. 30 видно, что энтропия переходных форм углерода

Температурная зависимость энтропии прессованных образцов из крекингового кокса (300—750° К)

Температура обработки, °К	ΔS_T , кал/(моль·град)					
	300	400	500	600	700	750
1473	0,009	0,6	1,2	1,96	2,57	2,87
1723	0,01	0,63	1,33	2,01	2,64	2,93
1923	0,007	0,55	1,20	1,86	2,48	2,75
2123	0,006	0,51	1,15	1,79	2,40	2,68
2273	0,008	0,54	1,23	1,89	2,52	2,80
2473	0,009	0,60	1,28	1,95	2,57	2,86
2623	0,008	0,56	1,22	1,88	2,50	2,78
2773	0,005	0,51	1,13	1,76	2,36	2,64

монотонно возрастает с ростом температуры углеродистого материала.

На рис. 61 приведена зависимость энтропии углеродистого

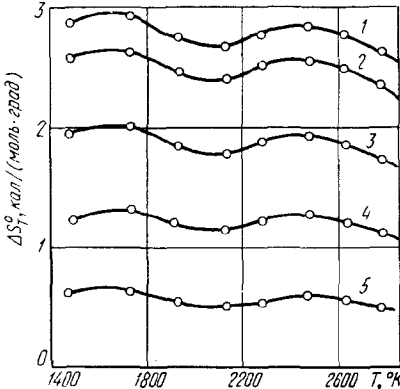


Рис. 61. Зависимость приращения энтропии прессованных углеродистых тел от температуры обработки, °К: 1—750; 2—700; 3—600; 4—500; 5—400

вещества от его температуры обработки при разных температурах измерения. Полученные кривые при всех исследованных температурах имеют характерный вид. Вначале энтропия уг-

леродистого вещества уменьшается и достигает минимума с увеличением температуры обработки, а затем начинает возрастать. Если уменьшение энтропии можно связать с ростом упорядоченности структуры материала, то возрастание ее требует уже иной трактовки. Вероятно, повышение энтропии углеродистого вещества на предкристаллизационной стадии можно будет связать с возникновением и формированием турбостратной структуры и процессами удаления гетероатомов из графитируемого углеродистого вещества.

На стадии гомогенной графитации (выше 2300—2400° К) энтропия углеродистых веществ закономерно уменьшается.

Из табл. 30 видно, что энтропия углеграфитовых материалов вычислена в довольно узком интервале температур. Для дальнейшего термодинамического анализа процессов графитирования большой интерес представляют значения энтро-

пий этих веществ при высоких температурах, вплоть до температур графитации. Однако такие вычисления осложняются тем, что при высоких температурах природа углеродистого материала меняется, в нем протекают различные структурные

превращения. По-видимому, можно предполагать, что с повышением температуры энтропия плавно возрастает лишь до предельного значения, соответствующего максимальной температуре, равной температуре обработки данного углеродистого материала. При более высоких температурах, чем температура обработки, энтропия будет меняться еще вследствие изменения структуры углеродистого материала.

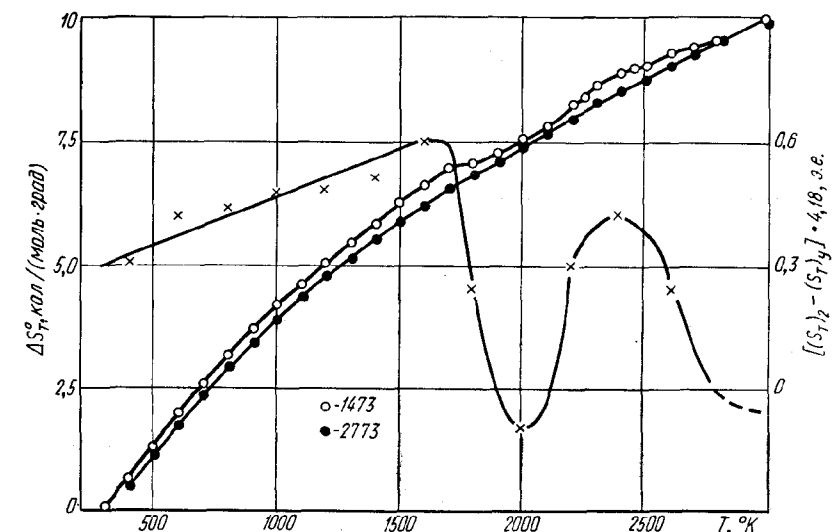


Рис. 62. Зависимость приращения энтропии обожженных и графитированных прессованных тел от температуры

превращения. По-видимому, можно предполагать, что с повышением температуры энтропия плавно возрастает лишь до предельного значения, соответствующего максимальной температуре, равной температуре обработки данного углеродистого материала. При более высоких температурах, чем температура обработки, энтропия будет меняться еще вследствие изменения структуры углеродистого материала.

С учетом высказанных соображений относительно процессов, идущих в углеродистом

теле при его графитировании, построена кривая изменения приращения энтропии углеродистого материала в зависимости от температуры (рис. 62). Здесь же показана зависимость приращения энтропии графитированного тела от температуры.

Численные значения для построения кривых рис. 62 получены при подстановке в формулу (VI-8) постоянных a , b и c из табл. 19. Естественно, что первая зависимость несколько сложнее второй, так как она отражает структурные превращения, происходящие в углеродистом теле при графитации. Эти структурные изменения наиболее ярко проявляются в температурной зависимости разности энтропий графитированного тела и углеродистого тела, подвергаемого графитации. Во-первых, из

графика следует, что энтропия графитированного материала почти во всем изученном температурном интервале меньше, чем энтропия обожженного углеродистого материала. Исключения составили температуры 1900, 2000, 2100° К, где разность энтропий не только минимальная, но даже была положительной. Во-вторых, из него видно, что на предкристаллизационной стадии графитации, где возникает и формируется турбостратная структура углеродистого вещества, разность энтропий начинает расти с температурой. Уменьшение разности до нуля наблюдается в дальнейшем на стадии собственно графитации.

Таким образом, из рис. 62 следует, что на монотонное возрастание энтропии с температурой накладываются изменения энтропии, происходящие вследствие структурных пре-

вращений в материале. Эти результаты можно использовать в термодинамических расчетах, однако их недостаточно.

Для нахождения абсолютных значений энтропии углеродистых тел необходимо знать, кроме температурной зависимости теплоемкости, остаточную энтропию, о которой говорилось в предыдущем параграфе.

В дальнейшем для вычисления абсолютных значений энтропии углеграфитовых тел использована эмпирическая формула $S_{298} = AC_p$. Постоянная A для органических твердых тел, согласно [84], равна 1,1. Суммируя вычисленные таким образом значения S_{298} синтетическими интегралами вида (VI-8), получим абсолютные значения энтропии углеграфитовых тел при разных температурах. В табл. 31 приведена зависимость энтропии графитированных тел от температуры. В качестве дополнения

Зависимость энтропии и энтальпии графитированных тел от температуры

Таблица 31

Температура, °К	ΔS_T S_T		ΔH_T $H_T \cdot 10^{-3}$		Температура, °К	ΔS_T S_T		ΔH_T $H_T \cdot 10^{-3}$	
	кал (моль·град)		кал моль			кал (моль·град)		кал моль	
298	0	1,98	0	93,2	1600	6,20	8,20	5 500	99,7
300	0,005	1,99	1,3	93,2	1700	6,50	8,50	6 000	99,2
400	0,50	2,50	170	93,4	1800	6,80	8,80	6 500	99,7
500	1,10	3,10	460	93,7	1900	7,10	9,10	7 100	100,3
600	1,80	3,70	810	94,0	2000	7,40	9,40	7 700	100,9
700	2,40	4,30	1200	94,4	2100	7,70	9,70	8 200	101,4
800	2,90	4,90	1600	94,8	2200	7,90	9,90	8 800	102,0
900	3,40	5,40	2000	95,2	2300	8,30	10,20	9 400	102,6
1000	3,90	5,90	2500	95,7	2400	8,50	10,50	10 000	103,2
1100	4,35	6,30	3000	96,2	2500	8,70	10,70	10 600	103,8
1200	4,80	6,70	3400	96,6	2600	9,00	11,00	11 000	104,2
1300	5,10	7,10	3900	97,1	2700	9,30	11,30	11 800	105,0
1400	5,50	7,50	4400	97,6	2800	9,50	11,50	12 500	105,7
1500	5,85	7,80	4900	98,1	3000	9,90	12,90	13 700	106,9

теля при приготовлении образцов использовали крекинговый нефтяной кокс. Температура графитации равна 2773° К. Приращение энтропии тела ΔS_T подсчитывали по формуле (VI-8).

В табл. 31 приведена также температурная зависимость энthalпии графитированных образцов.

6. ЭНТАЛЬПИЯ УГЛЕРОДИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Ценную информацию об энергетическом состоянии термодинамической системы дает другая характеристическая функция — энthalпия (H). Она определяется суммой двух составляющих — внутренней энергии тела (U) и его объемной энергии (pV).

$$H = U + pV. \quad (\text{VI-9})$$

Нетрудно подсчитать, что для твердых тел, находящихся при обычных давлениях, величина их объемной энергии мала. Еще в большей степени это утверждение относится к разности объемных энергий твердого тела, перешедшего из одного состояния в другое. Таким образом, если пренебречь изменением объема твердого тела в каком-либо процессе (при нагревании, полиморфном превращении и т. п.), то изменение энthalпии будет приближенно равно изменению внутренней энергии тела, т. е.

$$\Delta H = \Delta U. \quad (\text{VI-10})$$

Учитывая, что при 0° К $H_0 \approx U_0$, можно записать для конденсированных систем $H_T \approx U_T$.

В общем виде изменение энthalпии системы в каком-либо

процессе при стандартном давлении подсчитывается по формуле

$$\Delta H^0 = \sum \Delta H^0_{\text{кон}} - \sum \Delta H^0_{\text{нач}}$$

Применительно к процессу превращения коксов в искусственный графит приведенную формулу можно переписать в таком виде:

$$\Delta H^0 = \Delta H^0_{\text{граф}} - \Delta H^0_{\text{кокс}} \quad (\text{VI-11})$$

причем

$$\Delta H^0_{\text{граф}} < \Delta H^0_{\text{кокс}}, \text{ т. е. } \Delta H^0 < 0.$$

Такой вывод вытекает из естественного предположения, что совершенствование структуры, происходящее при превращении кокса в графит при высоких температурах, приводит к уменьшению внутренней энергии углеродистого вещества. Следовательно, процессы графитации должны сопровождаться выделением избыточной внутренней энергии углеродистой системы¹. Чем совершеннее структура искусственного графита, тем меньшей внутренней энергией он обладает и тем меньше его латентная энергия. Если исходить только из экспериментальных фактов и не делать очевидных предположений, то также можно заключить, что энthalпия углеродистых тел с несовершенной структурой выше, чем энthalпия графита с совершенной структурой.

Тепловой эффект перехода углей и коксов в графит при высокотемпературной обработке можно подсчитать по разности

¹ Ранее эта избыточная энергия была названа латентной, или скрытой, энергией углеродистых веществ [52].

теплот сгорания. Избыточная, или латентная, энергия сбрасывается углеродистой системой в процессе нагревания. Однако, как показали автор и Ярмочкина, выделение энергии при графитировании коксов не происходит монотонно. Кроме двух сбросов энергии, индуцированных нагреванием, на определенной стадии графитации наблюдается и поглощение энергии углеродистой системой.

Внутреннюю энергию углеродистого вещества можно определить по его теплоте сгорания в атмосфере кислорода. При этом пренебрегают объемной энергией твердого тела и приравнивают внутреннюю энергию к энthalпии вещества.

Еще в работах Микстера и Тиле [62] было отмечено, что теплоты сгорания зависят от природы углеродистого вещества.

Деви и Харпе [85], обсуждая и обобщая работы многих исследователей по теплотам сгорания аморфных углеродистых веществ, показали, что их значения колеблются от 7894 до 8272 кал/г. При изучении влияния различных факторов (тепловой истории, содержания водорода, адсорбционной способности, активности и пористости) на теплоту сгорания прокаленных при разных температурах антрацитов авторы обнаружили, что эта величина связана почти линейно с содержанием водорода в них. Увеличение температуры обработки антрацита с 1173 до 1573° К приводит к уменьшению содержания водорода с 0,78 до 0,08%. Закономмерно уменьшается и теплота

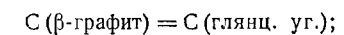
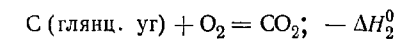
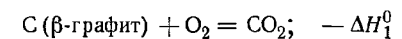
сгорания с 8250 до 8049 кал/г. Естественно предположить, что обжиг антрацитов сопровождается не только удалением из них водорода, но и процессами некоторого структурного упорядочения. Тогда снижение внутренней энергии антрацитов и выделение латентной энергии при обжиге можно связать с этими процессами совершенствования структуры.

Рот и Депке [86] измерили теплоту сгорания образцов глянцевого угля различной плотности и нашли, что во всех случаях она больше, чем теплота сгорания графита, причем теплота сгорания образцов глянцевого угля тем больше, чем ниже его плотность.

Приняв за стандартное состояние углерода β -графит при $T = 291^\circ \text{ К}$ и давлении $p = 1 \text{ ат}$, можно найти изменение энthalпии ΔH^0 , сопровождающее образование 1 моль данного вещества (глянцевого угля) из элементов в их стандартных состояниях (β -графита)¹. Для образцов глянцевого угля различной плотности (2,07; 2,00; 1,86 г/см³) получены следующие значения изменения энthalпии: (2,3; 2,5 и 3,4 ккал/моль).

Уокер, Русинко и Остин [87] также указывают, что аморф-

¹ Изменение энthalпии при образовании 1 моль глянцевого угля определяется как разность теплот реакций



$$\Delta H^0_2 - \Delta H^0_1 = \Delta H^0 > 0.$$

ные углеродистые вещества имеют положительные теплоты образования в пределах от 1,7 до 2,6 ккал/моль.

Углеродистые материалы, подвергаемые графитации, обладают также положительными теплотами образования, которые и представляют их латентную энергию.

7. ЭНТАЛЬПИЯ ГРАФИТА

Большое разнообразие наблюдается и в значениях теплот сгорания графитов разного происхождения. По данным Деви и Харпе [85], теплоты сгорания графитов разной природы колеблются от 94,10 до 95,18 ккал/моль.

Рот с сотрудниками [86, 89, 90], исследуя теплоты сгорания углеграфитовых материалов, сделали вывод о существовании двух модификаций графита: α - и β -графита. Причем α -графит имеет меньшую теплоту сгорания, чем β -графит.

Рышкевич [88], описывая эти модификации, отмечает, что α -графит по своему происхождению геологически более старый, чем β -графит.

Россини и Джессоп [92], рассматривая экспериментальные результаты по теплотам сгорания, полученные исследователями для графитов разной природы, пришли к выводу, что описанные Ротом две модификации графита не существуют. Разница в теплотах сгорания была приписана различиям в содержании примесей и летучих (в частности, водорода), различиям в адсорбционной способности. По-видимому, среди фак-

торов, вызывающих повышение энтальпии графита, необходимо назвать еще степень совершенства его структуры. Конечно, на упорядоченность структуры влияет наличие гетероатомов в образце, но даже и при отсутствии последних энтальпия более совершенного графита будет меньше, чем энтальпия менее совершенного по структуре графита. Вероятно, геологически более старый α -графит имеет более регулярную структуру, чем β -графит.

Экспериментальные результаты по теплотам сгорания графитов приведены в табл. 32. Результаты, помещенные в таблице, легко понять, если считать, что энтальпия графита зависит от совершенства его структуры.

Таблица 32

Теплоты сгорания графитов разной природы

Графит	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ ккал/моль	Литература
α	$93,9 \pm 0,1$	[89, 90]
β	$94,2 \pm 0,008$	[89, 90]
Цейлонский	$93,90 \pm 0,006$	[85]
То же	$94,07 \pm 0,01$	[91]
Исландский	$94,04 \pm 0,06$	[85]
Бэкингемский	$94,04 \pm 0,02$	[85]
То же	$94,14 \pm 0,01$	[93]
Искусственный	$94,02 \pm 0,03$	[85]
То же	$94,14 \pm 0,01$	[91]
»	$94,03 \pm 0,01$	[92]
Графит	$94,05 \pm 0,01$	[94]
β	94,03	[87]

Особенность слоистой кристаллической решетки графита обуславливает легкую разру-

шаемость кристаллов вдоль слоев. Это обстоятельство приводит к возникновению так называемых переменных структур, различающихся упаковкой слоев и внутренними энергиями.

Пинскер [95, 96] указывает, что такой особый вид полиморфизма возможен лишь у слоистых решеток и порождается тем, что связи между атомами в слое значительно сильнее, чем между атомами, находящимися в разных слоях. Потенциальная энергия такой решетки состоит в основном из энергии связей внутри слоев, и только незначительный вклад в энергию решетки вносит межслоевое взаимодействие. Переменные структуры будут отличаться друг от друга в энергетическом отношении энергиями взаимодействия между слоями.

В связи с изложенным представляет интерес определение разницы энтальпий гексагонального и ромбоэдрического графитов.

Боем и Гофман [97] всесторонне исследовали образование ромбоэдрической модификации графита и ее превращение в гексагональную. В чистом виде ромбоэдрическая форма графита не была обнаружена. Она встречалась в количестве от 3 до 30% в образцах естественного поликристаллического графита.

Содержание ромбоэдрической модификации в образцах может быть увеличено до 33% путем механического размолла порошка графита [98]. Однако размолотый порошок никогда не

содержал больше 33% этой формы графита. Авторы указанной работы пишут, что продолжительным размолом можно получить турбоэдрический графит с полной рориентацией слоев вокруг нормали к ним. Полученная ромбоэдрическая форма нестабильна в интервале температур 300—3000° К.

Боем и Кофлин [98] измерили разницу энтальпий гексагонального и ромбоэдрического графитов. Предполагая, что эта разница будет невелика, они отказались от определения ее по разности тепловых эффектов при непосредственном сжигании образцов в кислороде. С этой целью авторы использовали реакцию графита с жидким калием до образования слоистого соединения C_8K .

Указанная реакция практически идет до конца и достаточно быстро.

Установлено, что теплота реакции чистого гексагонального графита с калием равна $-84,1 \pm 0,3$ ккал/г. Если же образец графита содержал 33% ромбоэдрической формы, то теплота реакции была больше и составляла $-88,1 \pm 1,1$ ккал/г. Учитывая количество ромбоэдрической модификации в образце, авторы подсчитали, что при превращении ее в гексагональную модификацию выделяется теплота, равная 140 ± 40 ккал/г-атом. По-видимому, в этих расчетах необходимо учитывать энергию, поглощенную графитом при механическом размолле. Однако авторы считают, что величина запасенной энергии в дефектах решетки ниже, чем измеренные значения.

8. ВЛИЯНИЕ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
ОБРАБОТКИ НА ТЕПЛОТУ
СГОРАНИЯ
УГЛЕРОДИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Выше было высказано естественное предположение о том, что теплоты сгорания углеродистых материалов зависят от совершенства их структуры.

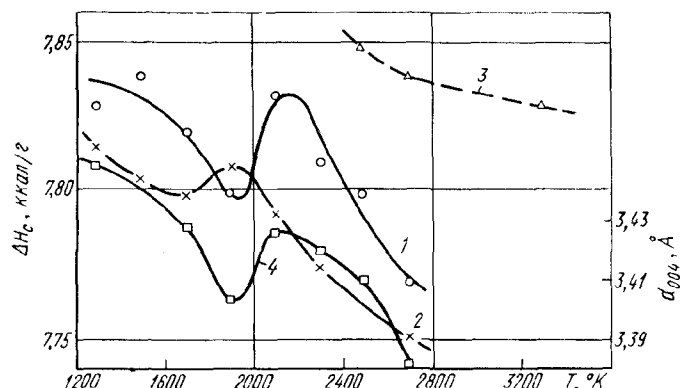


Рис. 63. Изменение теплоты сгорания коксов в зависимости от температуры их обработки

В связи с этим интересно проследить, как меняется энтальпия подвергаемых графитации коксов с повышением температуры их обработки.

Впервые такие данные были получены автором с помощью методов сравнительного расчета [52, с. 46]. Позднее полученные расчетным путем зависимости были подтверждены экспериментально [52, с. 35].

Автор и Ярмочкина [52, 53] исследовали зависимость энтальпии углеродистых материалов от температуры их обработки в процессе графитирования.

Энтальпия углеродистых веществ определялась на стан-

дартной калориметрической установке методом сжигания навески изучаемого материала в атмосфере кислорода. Погрешность измерений не превышала 0,1%. Все исследуемые образцы перед сжиганием с целью удаления влаги предварительно просушивали в термостате.

На рис. 63 представлена зависимость энтальпии пекового

и крекингового 2 коксов от температуры их обработки. Для обоих материалов характер зависимости одинаков, хотя для образцов из пекового кокса наблюдается сдвиг экстремумов в сторону более низких температур обработки. Таким образом, хотя внутренняя энергия углеродистых материалов в процессе графитации уменьшается, однако это уменьшение не монотонно. Графитируемое тело не только выделяет энергию, но на определенной стадии (предкристаллизационной) поглощает ее, что свидетельствует о протекании в углеродистом теле не только экзотермических,

но и эндотермических процессов.

Приблизительно до 1400—1600° С энтальпия углеродистого материала падает. До этих температур в углеродистом веществе идут преимущественно экзотермические процессы, сопровождающиеся выделением латентной энергии.

Начиная с температур обработки выше 1400—1600° С, энтальпия углеродистого материала возрастает. На этой стадии графитации в углеродистом веществе идут преимущественно эндотермические процессы, приводящие к поглощению энергии веществом, в результате чего внутренняя энергия графитируемого материала на этой стадии и его латентная энергия увеличиваются.

Рентгенографические исследования образцов крекингового кокса показали, что в этом температурном интервале параметр d_{001} , характеризующий межплоскостное расстояние, возрастает (кривая 4).

Таким образом, на предкристаллизационной стадии процессы упорядочения атомов углерода в более совершенную структуру сопровождаются и процессами частичного разупорядочения структуры материала. На этой стадии возрастает энтропия графитируемого вещества (см. рис. 60 и 61).

Дальнейшее повышение температуры обработки приводит снова к падению энтальпии углеродистых образцов. На стадии собственно графитации происходит вторичный индуцированный сброс энергии углеродистой системой. Экзотермиче-

ские процессы этой стадии сопровождаются уменьшением внутренней энергии графитируемых образцов, что связано с трехмерной кристаллизацией углерода в твердой фазе. Известно, что на этой стадии турбостратная структура углеродистого вещества превращается в структуру поликристаллического графита.

На рис. 63 приведена также зависимость теплоты сгорания пиролитического графита 3 от температуры обработки, полученная Льюисом и др. [99]. Образцы пирографита после получения подвергались термической обработке при температурах от 2473 до 3873° К. При этом, как показали рентгенографические исследования, межслоевое расстояние в структуре пирографита уменьшается от 3,42 до 3,354 Å. Первое из этих значений характерно для турбостратной структуры, а второе — для структуры графита.

Касаточкин с сотрудниками [100], исследуя энтальпию переходных форм углерода в зависимости от их температуры обработки, также обнаружили резкое возрастание теплоты сгорания гомогенно графитирующихся тел, с максимумом вблизи 1973° К.

Интересно отметить, что синтезированный искусственно карбин имеет теплоту сгорания значительно меньшую, чем графит. Теплота сгорания различных образцов карбина изменяется от 84,54 до 88,80 ккал/г-атом [101].

Все вышеизложенное дает возможность глубже понять экспериментальные результаты

по теплотам сгорания аморфного углерода и графитов разной природы, полученные другими исследователями. Большой разброс значений теплот сгорания, приведенных выше, адекватно отражает большое разнообразие в степенях совершенства кристаллических структур углеграфитовых материалов. Графиты с менее совершенной структурой обладают большей теплотой сгорания, чем графиты с более совершенной структурой.

9. ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ И МЕХАНИЧЕСКОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ НА ЭНТАЛЬПИЮ УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Наиболее ярким свидетельством существования зависимости энтальпии графита от совершенства его структуры являются факты увеличения энтальпии графита при его облучении нейтронами [102—110].

Перемещение атомов углерода в межслоевое пространство и образование вакансий в слоях под действием нейтронной бомбардировки приводят к увеличению внутренней энергии графита. Эта поглощенная кристаллической решеткой графита энергия называется аккумулятивной, или энергией Вигнера. Аккумуляция энергии в графитовом образце при облучении должна привести к увеличению энтальпии вещества. Следовательно, экспериментально поглощенную энергию можно обнаружить по увеличению теплоты сгорания облу-

ченного графитового образца [102—110].

При больших дозах облучения поглощенная энергия может составить более 2,5 кдж на 1 г графита [102, 103, 105, 108, 109].

На рис. 64 показана зависимость величины аккумулятивной энергии от до-

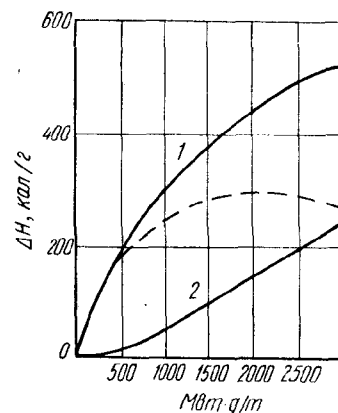


Рис. 64. Количество аккумулятивной энергии 1 и оставшейся после отжига при 1273° К энергии 2 в облученном графите в зависимости от дозы облучения

зы облучения. Она определена по разности теплот сгорания графита после облучения определенной дозой и до облучения. Аккумулятивная, или скрытая, энергия выделяется при отжиге облученного графита, и у него восстанавливаются почти первоначальные свойства. Деграфитированные образцы при отжиге проходят как бы вторичную графитацию. Заметим, что вся поглощенная энергия выделяется лишь при нагреве образцов до температуры графитации. Низкие же температуры отжига приводят

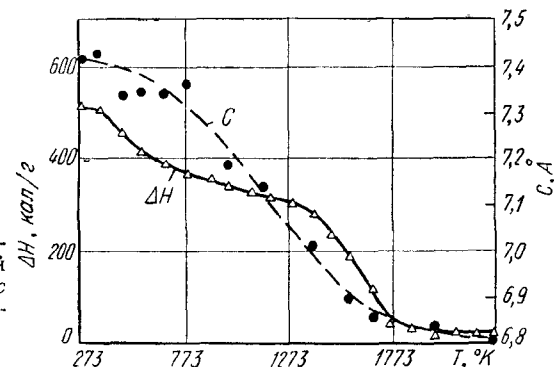
лишь к частичному сбросу поглощенной энергии.

На рис. 65 показано изменение количества аккумулятивной энергии в результате отжига облученного графита. Здесь же приведена зависимость параметра c от температуры отжига.

Указанные зависимости свидетельствуют о том, что в облу-

ли, что после механического размола порошков графита полностью изменяется дифракционная картина рассеяния рентгеновских лучей и физико-химические свойства диспергированного материала. После измельчения тайгинского естественного графита в течение 33 ч его удельная поверхность возра-

Рис. 65. Изменение количества аккумулятивной энергии и параметра c графита в результате отжига



ченным графите существует целая система энергетических уровней, соответствующая различным видам радиационных нарушений. Нагрев до определенной температуры снимает лишь определенный вид дефектов в структуре графита. Другие же виды нарушений в графите остаются. Для их удаления необходима более высокая температура отжига. Для полного восстановления структуры и всех первоначальных свойств графита температура отжига должна быть близка к температуре графитации [103].

Структура естественных и искусственных графитов изменяется также при их механическом размоле.

Фейгин [111] и Фиалков с со-

стала с 15 до 500 м²/г, межплоскостное расстояние увеличивалось с 3,357 до 3,378 Å, уменьшались размеры кристаллитов [113].

Ранее автор обнаружил, что при диспергировании графитовых материалов резко возрастала их термоэлектродвижущая сила [38, 39].

После диспергирования структура графита может во многом соответствовать структуре углей и саж [111]. Процесс тончайшего механического диспергирования графита в этом смысле можно рассматривать как процесс, обратный процессу графитации [111].

Деграфитация наблюдается и при изнашивании изделий из искусственного графита, трущихся по поверхности металлов

при различных условиях [114]. Авторы этого исследования отмечают, что продукты износа имеют турбостратную структуру.

Рассмотрение изменений структуры при механическом размоле и сопоставление этих изменений с другими описанными выше случаями позволяют

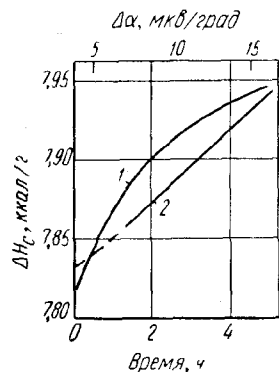


Рис. 66. Изменение энтальпии 1 естественного графита и термо-э. д. с. 2 в зависимости от времени диспергирования

предполагать, что порошки графитов при диспергировании аккумулируют энергию. Последняя является лишь небольшой частью всей работы, затраченной на диспергирование. Другая большая часть затраченной энергии выделяется в виде теплоты и рассеивается. Поглощенная графитом энергия (латентная энергия) может быть обнаружена непосредственно по приросту энтальпии аморфизованного графита или определена каким-либо другим косвенным способом.

Ярмочкина и автор [52] экспериментально обнаружили

приращение энтальпии у измельченного в вибрационной мельнице естественного графита.

На рис. 66 приведена зависимость энтальпии естественного графита от времени его диспергирования. Она показывает, что энтальпия монотонно возрастает с увеличением времени диспергирования, т. е. чем больше время диспергирования, тем больше оказывается латентная энергия материала.

Не исключена возможность того, что частичное возрастание энтальпии при диспергировании можно отнести за счет образования определенного количества ромбоэдрической модификации графита [97, 98]. Возрастание энтальпии наблюдается и при диспергировании графитированного нефтяного кокса, что также объясняется поглощением энергии при измельчении.

Механический размол сырых или прокаленных нефтяных коксов в течение того же времени диспергирования практически не влиял на их энтальпию. Последние факты объясняются отсутствием у изучаемых коксов хорошо выраженной трехмерной регулярной структуры. Если учесть, что коксы уже имеют несовершенную структуру, то легко понять, что механическое диспергирование не внесет существенных изменений в нее.

Выше указывалось, что диспергирование графита приводит к возрастанию его термо-э. д. с. Если сопоставить прирост термо-э. д. с. аморфизованного графита и прирост энтальпии (латентную энергию), то полу-

чится прямая зависимость между ними. Наведенный диспергированием прирост термо-э. д. с. графита пропорционален приращению энтальпии (см. рис. 66). Зависимость

$$\Delta a = a \Delta H, \quad (\text{VI-12})$$

где a — коэффициент пропорциональности, открывает возможность косвенного определения величины латентной энергии по изменению термо-э. д. с. графита¹.

По-видимому, коэффициент пропорциональности a будет зависеть от особенностей наведения термо-э. д. с. и природы материала.

10. ЗАВИСИМОСТЬ ЭНТАЛЬПИИ УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Температурную зависимость энтальпии углеграфитовых материалов можно определить по температурной зависимости их теплоемкости. Способ расчета аналогичен расчету температурной зависимости энтропии.

Представляя энтальпию как функцию температуры и давления, можно записать следующее выражение для полного дифференциала энтальпии:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp.$$

Применяя это выражение к изобарному процессу и интегрируя его, получим известную

¹ На такую связь между наведенной термо-э. д. с. и поглощенной энергией при деформации монолитных металлических образцов указал Кунин [115].

формулу для вычисления температурной зависимости энтальпии:

$$H_T^0 = H_0^0 + \int_0^T C_p dT, \quad (\text{VI-13})$$

где H_0^0 — энтальпия вещества при абсолютном нуле температуры;

H_T^0 — энтальпия при температуре T и стандартном давлении 1 ат.

Если за начало отсчета принять энтальпию вещества при стандартных условиях, то формулу (VI-13) можно переписать в таком виде:

$$\Delta H_T^0 = \int_{298}^T C_p dT. \quad (\text{VI-14})$$

Из уравнения (VI-14) следует, что для вычисления энтальпии углеграфитовых материалов необходимо знать изобарную теплоемкость как функцию температуры.

В дальнейшем под полной энтальпией углеродистого тела будем понимать, как это делает, например, Шмидт [116], сумму, составленную из двух слагаемых:

$$H_T^0 = \Delta H_c^0 + \Delta H_T^0, \quad (\text{VI-15})$$

где ΔH_c^0 — теплота сгорания углеродистого тела при стандартных условиях.

Этот прием позволяет избежать некоторых трудностей, возникающих при расчетах температурных зависимостей термодинамического потенциала Гиббса углеграфитовых тел.

Используя уравнения (VI-11) и (VI-15), можно на основании одного из следствий закона Гесса найти тепловой эффект перехода кокса или угля в графит, т. е. определить изменение энтальпии углеродистого тела в процессе графитации, входящее в выражение термодинамического потенциала Гиббса.

Температурную зависимость теплоемкости углеродистых материалов можно представить формулой Майера и Келли (VI-7). Подставляем формулу (VI-7) в уравнение (VI-14) и интегрируем его. После интегрирования уравнение (VI-14) превращается в явную функцию температуры:

$$\Delta H_T = (T - 298) + 1/2b (T^2 - 298^2) - c (1/T - 1/298). \quad (VI-16)$$

По формуле (VI-16) можно рассчитать температурные зависимости энтальпии различных углеродистых материалов, для которых справедлива формула Майера и Келли.

Подставляя в уравнение (VI-16) соответствующие зна-

чения постоянных a , b и c из табл. 19, получим температурные зависимости энтальпии ΔH_T переходных форм углерода и искусственного графита.

Из данных таблицы следует, что энтальпия углеродистых материалов монотонно возрастает с повышением их температуры. Энтальпия образцов, полученных обработкой при 1473° К, всегда больше энтальпии образцов, графитированных при 2773° К. Эти результаты позволяют утверждать, что теплота образования обожженных углеродистых образцов является, действительно, положительной величиной. Следовательно, процесс графитообразования в твердой фазе протекает, в конечном итоге, с выделением энергии.

Из табл. 33 также видно, что энтальпия углеродистых тел претерпевает в процессе их графитации характерные изменения. Причем эти изменения хорошо коррелируются с изменениями энтропии графитируемых материалов (см. табл. 30).

Таблица 33

Температурная зависимость энтальпии монолитных образцов из крекингового кокса

Температура обработки, °К	ΔH_T , ккал/моль, при температуре, °К					
	300	400	500	600	700	750
1473	2,3	210	520	890	1290	1500
1723	2,6	220	540	910	1310	1530
1923	1,9	190	490	850	1240	1440
2123	1,5	180	470	820	1210	1410
2273	2,0	200	500	860	1260	1460
2473	2,3	210	520	890	1290	1500
2623	1,90	200	500	860	1250	1460
2773	1,3	170	460	810	1200	1400

Таким образом, данные табл. 33 подтвердили зависимость энтальпии углеродистых материалов от температуры их обработки (см. рис. 63), полученную другим методом, а именно: методом сжигания исследуе-

пературе обработки. Дальнейшее нагревание приведет уже к структурным превращениям в углеродистом веществе, которые также внесут свой вклад в изменение энтальпии. При этом безусловно предполагает-

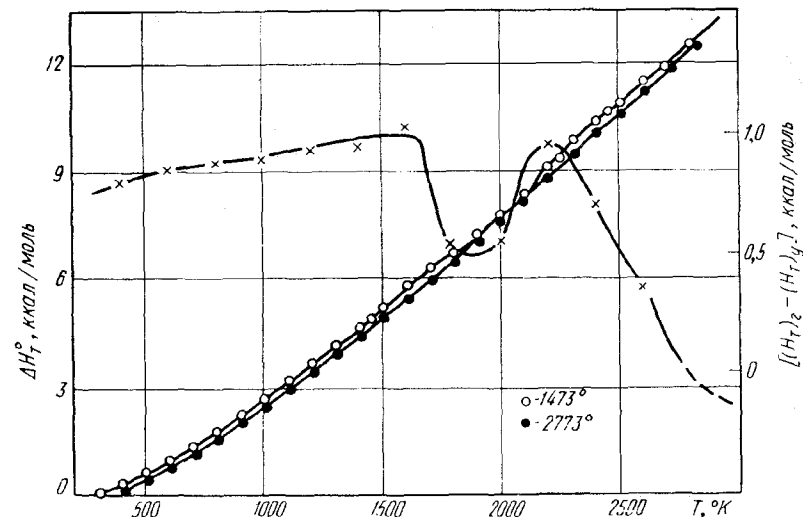


Рис. 67. Зависимость приращения энтальпии обожженных и графитированных прессованных тел от температуры

мых образцов в атмосфере кислорода.

Чтобы найти температурную зависимость энтальпии углеродистых материалов при высоких температурах, воспользуемся формулой (VI-16). Вычисление такой зависимости осложняется тем, что при высоких температурах в углеродистом материале протекают различные структурные превращения. Энтальпия углеродистого материала будет монотонно возрастать с повышением температуры лишь до предельного значения, соответствующего тем-

ся, что в углеродистом веществе, подвергнутом обработке при определенной температуре, все процессы перестройки структуры закончились и нагревание до более низких температур, чем температура обработки, не вызывает дополнительных структурных превращений.

Результаты расчетов температурной зависимости энтальпии графитированных тел по формулам (VI-15) и (VI-16) помещены в табл. 31.

На рис. 67 показаны температурные зависимости приращения энтальпии графитирован-

ного и графитируемого тела, подсчитанные по формуле (VI-16). Из рисунка следует, что энтальпия графитируемого углеродистого тела возрастает с повышением температуры не монотонно. На плавную температурную зависимость при высоких температурах накла-

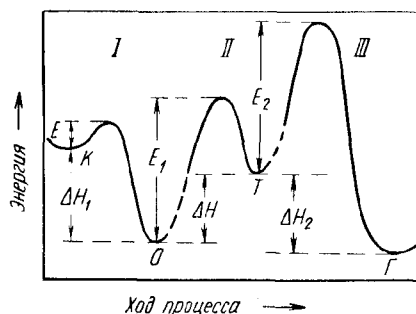


Рис. 68. Схема изменения энтальпии углеродистого тела в процессе его графитации:

ΔH_1 и ΔH_2 — выделенные в процессе обжига и графитации энергии; ΔH — поглощенная энергия; E_1, E_2 — эффективные энергии активации на разных стадиях процесса графитации; K — кокс; O — обожженный углеродистый материал; T — турбостратная форма углерода; G — искусственный графит

дываются изменения энтальпии, происходящие вследствие структурных превращений в углеродистом материале при этих температурах.

Изменение энтальпии углеродистых материалов на различных стадиях процесса графитации можно пояснить с помощью схемы, изображенной на рис. 68. На предкристаллизационной стадии для получения переходных форм углерода надо подвести к углеродистой системе энергию и активировать систему. Если теперь прервать процесс графитации, то при охлаждении система

выделит наибольшую часть энергии, но другая, меньшая ее часть, останется в системе. Образовавшиеся переходные формы углерода будут обладать повышенной энтальпией по сравнению с обожженным углеродистым веществом. На рис. 68 прирост энтальпии обозначен как поглощенная энергия.

На стадии III графитации для превращения переходных форм углерода в искусственный графит необходимо сообщить системе уже более значительную энергию активации. На рисунке показано, что энергия активации процессов предкристаллизационной стадии меньше, чем энергия активации процессов стадии гомогенной графитации¹.

Охлаждение заграфитированной системы приводит к значительному сбросу энергии и система переходит на более низкий энергетический уровень — уровень искусственного поликристаллического графита.

Приведенная схема дает возможность объяснить, почему углеродистые вещества, имеющие положительную теплоту образования, могут существовать при обычных условиях сколько угодно долго, не превращаясь в графит с нулевой теплотой образования (стандартное состояние). Из схемы следует, что такому самопроизвольному переходу препятствуют высокие энергетические барьеры, которые могут быть преодолены лишь активированными угле-

¹ Каверов А. Т. Канд. диссертация. Москва, 1958; Плечев В. Н. Канд. диссертация. Челябинск, 1965.

родистыми системами, но для их активации необходимы высокие температуры.

Однако, анализируя схему, можно прийти и к другому выводу. Перевод углеродистой системы на более низкий энергетический уровень возможен при более низких температурах графитации, но для этого необходимо каким-то образом искусственно понизить высоту энергетического барьера. По-видимому, понижения высоты энергетического барьера и, следовательно, уменьшения энергии активации достигнуть можно, если добавлять к графитируемому углеродистому веществу специально подобранные катализаторы¹ или проводить процесс графитации под давлением.

11. ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ УГЛЕРОДИСТЫХ ТЕЛ НА ПРИРАЩЕНИЕ ИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ГИББСА

Информацию о возможных направлениях процессов в графитируемой системе при определенных термодинамических условиях можно получить, если проанализировать изменение термодинамического потенциала Гиббса системы. Если приращение термодинамического потенциала положительно, то система не переходит самопроизвольно из первого состояния во второе. Наоборот, при отри-

цательном приращении возможен самопроизвольный переход системы из начального состояния в конечное. При этом подразумевается, что во втором случае устранены причины, которые могут тормозить самопроизвольное протекание процессов. Иногда время релаксации бывает настолько велико, т. е. скорости превращения бывают настолько малы, что практически разрешенный с точки зрения термодинамики переход системы из одного состояния в другое не осуществляется. Однако кинетические факторы в этой главе не будут обсуждаться, хотя они могут существенно изменить ход процесса.

Изменение термодинамического потенциала Гиббса закрытых систем подсчитывается по известной формуле

$$\Delta\Phi = \Delta H - T\Delta S, \quad (\text{VI-17})$$

где ΔH и ΔS — соответственно изменения энтальпии и энтропии;

$\Delta\Phi$ — изменение потенциала Гиббса.

Из уравнения (VI-17) следует, что знак $\Delta\Phi$ зависит от соотношения энтальпийного (ΔH) и энтропийного ($T\Delta S$) членов. Следовательно, в системах могут протекать самопроизвольно не только экзотермические процессы, но при определенных условиях и эндотермические, т. е. процессы, идущие в системах с поглощением тепла. Действительно, если разность энтальпий ΔH системы в конечном и начальном состояниях положительна и больше члена $T\Delta S$,

¹ Аналогичным образом, вероятно, можно и повышать энергетические барьеры и задерживать графитацию углеродистых материалов.

то самопроизвольный переход системы из начального состояния в конечное невозможен. Однако, если энтропия системы в конечном состоянии больше, чем в начальном, то при высоких температурах может оказаться, что приращение термодинамического потенциала системы будет отрицательным и в системе будут возможны самопроизвольные эндотермические процессы. Этот случай реализуется на предкристаллизационной стадии процесса графитации.

В реальных условиях графитируемое тело представляет собой открытую систему, из которой часть вещества удаляется, что значительно затрудняет расчеты термодинамических функций.

В дальнейшем предположим, что число частиц в графитируемой системе фиксировано, т. е. включим в нее и те частицы вещества, которые удаляются из графитируемого тела. Такая закрытая система распадается при графитации как бы на две подсистемы. Одной из них будет графитируемое тело, а вторую подсистему будут составлять все те частицы, которые перешли в газовую фазу из обрабатываемого тела. Предположим также, что графитация проводится при изобарно-изотермических условиях.

Изложенные выше экспериментальные и расчетные результаты дали возможность рассчитать по формуле (VI-17) температурную зависимость приращений изобарно-изотермического потенциала для одной подсистемы, которую составляет графитируемое тело.

Выражение для потенциала Гиббса графита имеет вид

$$\Phi_{\Gamma} = H_0^0 + \int_0^T C_p dT - T \times \left[S_0^0 + \int_0^T C_p d(\ln T) \right]. \quad (VI-18)$$

Проделявая простые преобразования, это выражение можно представить так:

$$\Phi_{\Gamma} = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T C_p dT - TS_{298}^0 - T \int_{298}^T C_p d(\ln T), \quad (VI-19)$$

где

$$\Delta H_{298}^0 = H_0^0 + \int_0^{298} C_p dT \quad \text{и} \\ TS_{298}^0 = T \left[S_0^0 + \int_0^{298} C_p d(\ln T) \right]. \quad (VI-20)$$

Аналогичные выражения можно написать для графитируемого углеродистого тела (Φ_{y}) и составить разность $\Delta\Phi = \Phi_{\Gamma} - \Phi_{\text{y}}$. При этом необходимо учесть, что теплоемкость углеродистого тела изменяется в процессе графитации, следовательно, будут изменяться и температурные зависимости теплоемкости.

В первых работах по термодинамике процесса графитации автор вычислял не полный изобарно-изотермический потенциал, а лишь разность интегралов в уравнении (VI-19). Естественно, что на основании полученных таким образом расчетных данных можно было высказать лишь общие соображения об

изменении термодинамического потенциала Гиббса углеродистого тела в процессе графитации. Ниже приводятся результаты вычисления $\Delta\Phi_{\Gamma}$, причем под $\Delta\Phi_{\Gamma}$ подразумевается разность интегралов в формуле (VI-19).

Воспользовавшись результатами табл. 30 и 33, найдем $\Delta\Phi_{\Gamma}$ для углеграфитовых материалов, полученных термообработкой образцов из крекингового кокса. Полученные данные приведены в табл. 34, из которой следует, что приращение термодинамического потенциала $\Delta\Phi_{\Gamma}$ всех исследованных материалов возрастает по абсолютной величине по мере повышения температуры, причем приращение термодинамического потенциала полученного искусственного графита (температура обработки 2773° К) при всех температурах имеет отрицательный знак и, как правило, по абсолютной величине меньше соответствующих значений для других углеродистых

материалов, обработанных при более низких температурах.

На рис. 69 приведены кривые, изображающие зависимость приращений изобарно-изотер-

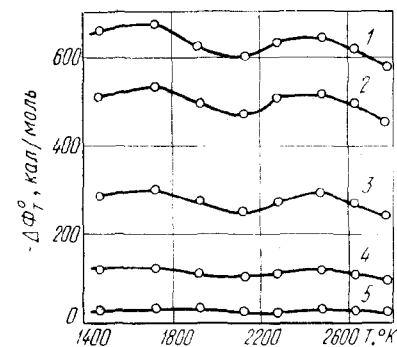


Рис. 69. Зависимость приращения термодинамического потенциала Гиббса прессованных углеродистых тел от температуры обработки, °К:

1—750; 2—700; 3—600; 4—500; 5—400

мического потенциала углеродистого материала от температуры обработки последнего при разных температурах испытания. Приведенные кривые показывают, что приращения тер-

Таблица 34

Температурная зависимость приращения термодинамического потенциала Гиббса прессованных образцов из крекингового кокса (интервал 300—750° К)

Температура обработки, °К	— $\Delta\Phi_{\Gamma}$, кал/моль, при температуре, °К					
	300	400	500	600	700	750
1473	0,4	30	120	290	510	660
1723	0,4	30	125	300	540	670
1923	0,2	30	110	270	500	620
2123	0,3	25	100	250	470	600
2273	0,4	19	110	270	510	635
2473	0,4	32	120	290	510	640
2623	0,5	28	110	270	500	620
2773	0,3	29	100	245	460	580

модинамического потенциала углеродистой системы претерпевают в процессе ее термообработки изменения, сходные с изменениями других характеристических функций (см. рис. 61 и 63).

12. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ДЛЯ САМОПРОИЗВОЛЬНОГО ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССОВ ГРАФИТООБРАЗОВАНИЯ

Для решения поставленной задачи необходимо определить изменение термодинамического потенциала Гиббса углеродистой системы при высоких температурах.

Известно, что при низких температурах в уравнении (VI-17) преобладающую роль играет энтальпийный член и знак разности термодинамического потенциала определяется в основном знаком разности энтальпий системы в конечном и начальном состояниях. Следовательно, можно предполагать, что нефтяные коксы, являющиеся наполнителями в производстве углеграфитовых изделий, находятся в метастабильных состояниях при обычных условиях. Они обладают положительной теплотой образования. Однако время релаксации таких углеродистых систем настолько велико, что они могут находиться в метастабильных состояниях бесконечно долго, не переходя в стабильное состояние. Уменьшить время релаксации, т. е. увеличить скорость превращения можно нагреванием. В этом случае углеродистая система активируется и может перейти на

более низкий энергетический уровень. Таким образом, причины стабильности графитирующихся углеродистых материалов при невысоких температурах кроются в кинетических факторах, а не в термодинамических. Однако теория графитирования должна не только вскрыть эти причины, но и предсказать условия, при которых графитируемые углеродистые вещества будут самопроизвольно превращаться в искусственный графит. Так как графитация углеродистых материалов проводится обычно при атмосферном давлении, то и при рассмотрении условий ограничимся лишь исследованием влияния температуры на термодинамический потенциал Гиббса.

Решение поставленной задачи значительно осложняется тем обстоятельством, что термодинамические характеристики углеродистой системы при повышенных температурах изменяются не только благодаря нагреванию системы, но и в результате процессов, идущих в системе и изменяющих ее структурное состояние. Если за минимальную температуру обработки углеродистого материала в рассматриваемом случае принять 1473°K , то можно предполагать, что нагревание системы до этой температуры не приведет к существенным структурным изменениям в системе и изменение ее термодинамических характеристик будет обусловлено только температурой. Нагревание до более высоких температур приводит уже к изменению самой системы, к перестройке ее структуры. Есте-

ственно, что изменения термодинамических функций углеродистой системы теперь уже должны подчиняться нескольким закономерностям.

Аналогичные рассуждения можно провести и для других термообработок углеродистых веществ вплоть до 2773°K . В последнем случае можно также полагать, что нагревание полученного поликристаллического графита до более низких, чем 2773°K , температур не приведет к существенным структурным изменениям уже заграфитированной системы.

Исследование графитации различных углеродистых веществ показывает, что процессы формирования структуры поликристаллического графита не заканчиваются при 2773°K . Следовательно, нагревание системы до еще более высоких температур будет сопровождаться еще некоторыми структурными изменениями в самой системе. Однако эти изменения не будут уж так существенны, как в предыдущих случаях, и не приведут к каким-либо резким изменениям характеристических функций полученного искусственного графита.

Учитывая высказанные замечания относительно изменений характеристических функций углеродистой системы при высоких температурах, вычислим изменения термодинамического потенциала Гиббса системы при разных температурах.

На основании уравнений (VI-17) и (VI-19) разность термодинамических потенциалов Гиббса графита и обрабатываемого углеродистого тела можно

представить в следующем виде:

$$\Delta\Phi = \Delta\Phi_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \times \int_{298}^T \Delta C_p d(\ln T), \quad (\text{VI-21})$$

где

$$\Delta\Phi_{298}^0 = [(\Delta H_{298}^0)_r - (\Delta H_{298}^0)_y] - T [(S_{298}^0)_r - (S_{298}^0)_y]. \quad (\text{VI-22})$$

Обозначив разность интегралов в формуле (VI-21) через $\Delta(\Delta\Phi_T^0)$, получим полное изменение изобарно-изотермического потенциала в виде

$$\Delta\Phi = \Delta\Phi_{298}^0 + \Delta(\Delta\Phi_T^0). \quad (\text{VI-23})$$

На рис. 70 представлена зависимость термодинамического потенциала искусственного графита, полученного графитацией при 2773°K прессованных образцов из крекингового нефтяного кокса, от температуры (кривая 1).

На этом же рисунке графически изображена температурная зависимость разности $\Delta\Phi$ (VI-23) (кривая 2). Она имеет более сложный вид, так как термодинамический потенциал углеродистой системы изменяется не только потому, что изменяется ее температура, но еще и потому, что при повышенных температурах в системе идут структурные превращения, изменяющие ее качественно.

В табл. 35 приведены результаты расчетов температурных зависимостей ΔH , $T\Delta S$ и $\Delta\Phi$ при превращении обожженных углеродистых тел в поликристаллический графит. Вычисления произведены по формулам

(VI-21)—(VI-23). Разность термодинамических потенциалов Гиббса в зависимости от температуры вычисляется по формуле (VI-21) с учетом уравнения (VI-15).

Ранее было показано, что под-вергаемые графитации углеро-

даже положительным. При бо-лее высоких температурах раз-ность достигает глубокого ми-нимума при 2100° К, а затем снова возрастает до положи-тельных значений и проходит через максимум при темпера-туре около 2400 К. На стадии

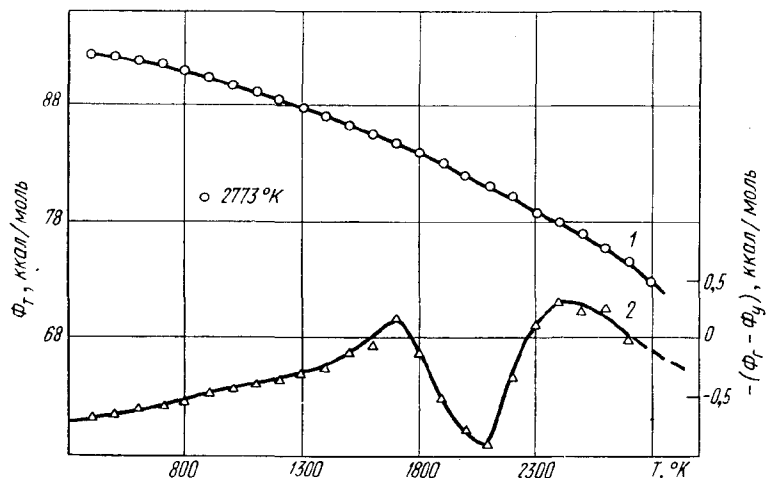


Рис. 70. Зависимость термодинамического потенциала Гиббса графита и графитируемого тела от температуры

дистые тела обладают значительными теплотами образования. Оказалось, что энтальпийный член в уравнении (VI-17) настолько превосходит энтропийный, что разность термодинамических потенциалов Гиббса графита и обожженного углеродистого материала оказалась отрицательной в интервале температур 298—1600° К, хотя по абсолютной величине она уменьшается по мере повышения температуры (см. табл. 35). При температуре около 1700° К приращение термодинамического потенциала Гиббса становится

собственно графитации она уменьшается до нуля (см. рис. 70).

При относительно низких температурах, где разность термодинамических потенциалов отрицательна, большую роль играют кинетические факторы и процесс графитообразования в твердой фазе практически не идет.

Аналогичный вывод можно сделать и относительно интервала температур 1800—2200° К. Глубокий минимум (кривая 2 на рис. 70) ΔΦ должен свидетельствовать о том, что графитация

Таблица 35

Температурные зависимости приращений энтальпии, связанной энергии и термодинамического потенциала Гиббса при превращении обожженных углеродистых тел в поликристаллический графит

Температура, °К	-ΔH, ккал/моль	-TΔS, ккал/моль	ΔΦ, ккал/моль
298	780	66,0	-710
300	780	66,0	-710
400	820	120	-700
500	840	190	-650
600	860	250	-610
700	870	300	-570
800	880	350	-530
900	890	420	-470
1000	900	470	-430
1100	910	520	-390
1200	930	580	-350
1300	930	650	-280
1400	950	700	-250
1500	1000	910	-90
1600	1000	980	-20
1700	860	1000	+140
1800	530	430	-100
1900	470	-20	-490
2000	550	-200	-750
2100	760	-150	-910
2200	950	640	-310
2300	860	1000	+140
2400	700	1000	+300
2500	440	680	+240
2600	370	650	+280
2700	0	0	0

при этих температурах возможна.

Наконец, самопроизвольное протекание процесса графитообразования возможно при температурах выше 2700° К (см. рис. 70). При этих температурах графитируемая система обладает достаточной энергией, чтобы преодолеть потенциальный барьер (см. рис. 68) и перейти в более устойчивое термодинамическое состояние.

13. ПРОЦЕСС ГРАФИТАЦИИ КАК РАЗМЫТЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ПЕРВОГО РОДА

Анализ многочисленных экспериментальных данных, полученных при исследовании зависимостей свойств углеродистых тел от температуры их графитации, показывает, что кривые, изображающие эти зависимости, претерпевают характерный излом в области температур 2300—2400° К. Изучение термоэлектрических и гальваномагнитных свойств, а также результатов рентгенографических исследований процесса графитации создало необходимые предпосылки для пересмотра традиционных взглядов на графитирование как на обычный рекристаллизационный процесс. В первых работах автора [38, 39] было показано, что структура графита возникает лишь при температурах обработки графитируемых тел выше 2300—2400° К. Дальнейшие исследования закономерностей изменения теплофизических свойств углеродистых тел в зависимости от температуры обработки и проведенное в этой главе термодинамическое описание процесса графитации позволяют сделать следующий шаг в понимании процесса графитообразования.

Ранее считалось, что превращение углеродистых материалов в искусственный графит при высоких температурах сопровождается монотонным уменьшением внутренней энергии графитируемого тела. В работах автора и Ярмочкиной показано,

что образование турбостратной структуры углерода идет с поглощением энергии, а превращение ее в структуру графита — с выделением энергии. При этом меняется и удельный объем графитируемого тела. Перечисленные признаки характерны для фазового перехода первого рода. Графитообразование при высо-

и превращения сеток в слои графита.

Графитируемое тело, согласно Касаточкину, содержит нерегулярную часть углеродистого вещества. Она связана с регулярными частями углеродистого материала и превращается в них по мере повышения температуры графитирования. Раз-

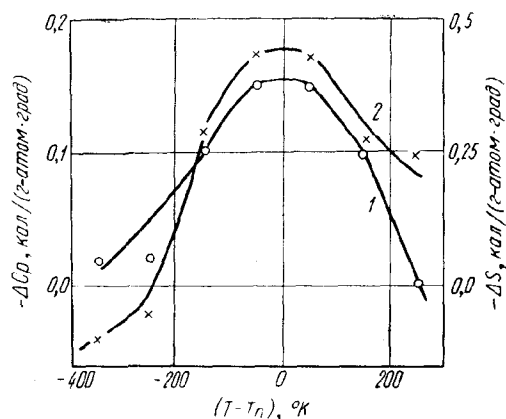


Рис. 71. Зависимость разностей теплоемкости 1 и энтропии 2 графитируемого тела от температуры ($T_n = 2350^\circ \text{K}$)

ких температурах можно представить как фазовый переход первого рода, т. е. как полиморфное превращение турбостратной структуры углерода в структуру графита. При этом предполагается, что гибридные состояния атомов углерода в названных структурах несколько отличаются друг от друга и сетка атомов углерода в турбостратной структуре не тождественна слою атомов в структуре графита. Таким образом, графитация углеродистых материалов происходит не вследствие механическому сближению сеток атомов углерода, а в результате изменения гибридных состояний атомов углерода

бавление таким веществом регулярных структур не позволяет наблюдать полиморфное превращение в чистом виде и приводит к размытию фазового перехода. Указанная размазанность фазового перехода связана с постепенным превращением одной структуры в другую.

Используя методы теории подобия, автор рассчитал зависимость теплоемкости углеродистого тела от температуры в процессе графитации. На рис. 71 показана зависимость разности теплоемкости ($C_T - C_U$) вблизи температуры фазового перехода (T_n) от $(T - T_n)$ [117]. Ход приведенной кривой показывает, что абсолютное значение

разности теплоемкости достигает максимума вблизи температуры фазового перехода. Однако благодаря сосуществованию фаз температурная область перехода не является бесконечно узкой. Аналогичный вид имеет зависимость разности энтропий графита и графитируемого тела от температуры вблизи температуры фазового перехода.

Абсолютная величина разности энтропий также максимальна при температуре фазового перехода. Используя эту величину, можно ориентировочно оценить количество выделяемой энергии при фазовом переходе. Оно будет равно около 920 кал/моль , что довольно хорошо согласуется с экспериментальными результатами, полученными непосредственно при изучении теплот сгорания углеродистых тел.

Специфика превращения в графитируемом теле заключается в том, что турбостратная и графитовая структуры разбавлены нерегулярным углеродистым материалом и полиморфное превращение не осуществляется в чистом виде, а идет постепенно. В связи с этим в изложенной в этой главе термодинамической теории графитации процесс графитообразования представляется как размытый фазовый переход первого рода.

Гиббс [118], введя в науку понятие фазы, не дал ему строгого определения. Позднее под фазой стали понимать гомогенную часть системы, отделенную от других частей поверхностями раздела. На ограниченность такого определения указано в работе [119]. В гетерогенных си-

стемах фазы раздроблены на отдельные телесные комплексы, и на основании вышеприведенного определения невозможно решить вопрос о принадлежности тех или иных комплексов к определенной фазе системы. Следовательно, кроме внешних признаков (наличия однородности внутри фазы и поверхностей раздела между фазами), при определении фазы надо учесть и внутренние признаки, выражающие суть понятия фазы. Ван-дер-Ваальс [120] уточнил понятие фазы на основании внутренних признаков. Он подчеркнул, что каждая фаза отличается от других термодинамическими свойствами, т. е. видом зависимостей термодинамических функций от параметров состояния. В настоящее время под фазой понимают совокупность телесных комплексов, термодинамические свойства которых одинаково зависят от параметров состояния [119].

Можно утверждать, что турбостратную структуру и трехмерную структуру графита необходимо рассматривать как различные фазы конденсированного углерода, характеризующиеся различными термодинамическими свойствами. Однако процесс превращения одной фазы в другую, происходящий в углеродистом теле при высоких температурах, осложняется присутствием нерегулярной части углеродистого вещества и примесей. В такой сложной гетерогенной системе при высоких температурах идет внутренняя подготовка для возникновения структуры графита. Вблизи температуры фазового

перехода в турбостратной структуре образуются и распадаются зародыши структуры графита. По-видимому, здесь возникают интенсивные фазовые флуктуации, так как разница термодинамических потенциалов Гиббса турбостратной структуры и структуры графита невелика. В связи с этим процесс графитации и представляется как размытый фазовый переход первого рода.

Фазовые флуктуации часто рассматривают как один из факторов размытия фазовых переходов¹. Теория фазовых флук-

туаций применительно к молекулярным системам и фазовым переходам в них развита в работах Бартенева² и его сотрудников [121]. Автору представляется целесообразным провести дальнейшее детальное исследование превращения турбостратной структуры в структуру графита вблизи температуры фазового перехода с учетом различных факторов размытия. Этот важный вопрос имеет самостоятельное значение и заслуживает специального рассмотрения.

¹ Ремизова А. А. Канд. диссертация. Москва, 1960.

² Бартнев Г. М. Докт. диссертация. Москва, 1946.

ЛИТЕРАТУРА

- Веселовский В. С., Перцев В. Н. ЖФХ, 1934, т. 5, вып. 5, с. 557.
- Веселовский В. С. Углерод. Алмазы, графиты и угли и методология их исследования. М.—Л., ОНТИ НКТП, 1936.
- Веселовский В. С. Технология искусственного графита. М.—Л., Гостеолиздат, 1940.
- Веселовский В. С. Химическая природа горючих ископаемых. Изд. АН СССР, 1955.
- Stigau B. R. Chemiker—Zeitung, 1936, № 65, S. 661.
- Флюзен Ж. Прикладная электротермия, т. 1. М.—Л., ОНТИ НКТП, 1936.
- Каждан Я. С. Технология электродов. М.—Л., Металлургиздат, 1941.
- Крылов В. Н. Производство угольных и графитированных электродов, М.—Л., ГОНТИ, 1939.
- Arnold K., Pollack A. Z. f. anorg. u. all. Chemie, 1931, Bd 201, № 1—4, S. 81.
- Debye P., Scherrer P. Physik, ZS, 1917, Bd 18, S. 291.
- Ruff O. a. o. Z. f. anorg. u. all. Chemie, 1925, Bd 148, H. 4, S. 313.
- Hofmann U., Wilm D. Z. physik. Chemie, 1932, Bd 18, № 6, S. 401.
- Веселовский В. С., Васильев К. В. ЖФХ, 1934, т. 5, вып. 8, с. 1034.
- Сатановский С. Я. ЖФТ, 1937, т. 7, вып. 22, с. 2115.
- Божко Н. П. В кн. «Электротермия» под ред. Оршанского Д. Л., Л.—М., ГОНТИ, 1939, с. 226.
- Божко Н. П. ЖПХ, 1936, т. 9, вып. 6, с. 1038.
- Waggen V. E. J. Chem. Phys., 1934, v. 2, p. 551.
- Biscoe J., Waggen V. E. J. Appl. Phys., 1942, v. 13, p. 364.
- Berl E. u. a. Z. phys. Chem., 1932, A158, p. 273.
- Enderfer F. Z. anorg. u. all. Chemie, 1950, Bd 263, H. 4, S. 191.
- White A. H., Jermer L. H. J. Chem. Phys., 1941, v. 9, p. 492.
- Houska C. R., Waggen V. E. J. Appl. Phys., 1954, v. 25, № 12.
- Franklin R. E. Acta Cryst., 1950, v. 3, p. 107.
- Franklin R. E. Compt. Rend., 1951, v. 232, № 3, p. 232.
- Maire J. Compt. Rend., 1951, v. 232, № 1, p. 61.
- Касаточкин В. И. Изв. АН СССР, ОТН, 1951, № 9, с. 1321.
- Касаточкин В. И. ДАН СССР, 1952, т. 86, № 4, с. 759.
- Касаточкин В. И., Лукин Б. В. Изв. АН СССР, сер. физич., 1953, т. 17, № 2, с. 219.
- Касаточкин В. И. и др. Изв. АН СССР, сер. физич., 1953, т. 17, № 2, с. 246.
- Касаточкин В. И., Разумова Л. Л. ДАН СССР, 1953, т. 88, № 1, с. 91.
- Касаточкин В. И., Смуткина З. С. ДАН СССР, 1957, т. 113, № 6, с. 1314.
- Данилов В. И., Зубко А. М. ДАН СССР, 1952, т. 82, № 3, с. 385.
- Сб. «Проблемы металловедения и физики металлов», № 3. Металлургиздат, 1952, с. 305, 327.
- Данилов В. И., Сериков А. С. ДАН СССР, 1952, т. 83, № 1, с. 71.
- Зубко А. М., Спектор Е. З. ДАН СССР, 1954, т. 99, № 2, с. 251.
- Зубко А. М., Спектор Е. З. В сб. «Проблемы металловедения и физики металлов», № 4. Металлургиздат, 1955, с. 77.
- Зубко А. М., Спектор Е. З. ДАН СССР, 1957, т. 114, № 6, с. 1239.
- Кунин Н. Ф., Шулепов С. В. ДАН СССР, 1955, т. 104, № 3, с. 401.
- Шулепов С. В. Ученые записки Челябинского пединститута, 1958, т. 5, вып. 1, с. 181.
- Крылов В. Н. ЖПХ, 1956, т. 29, вып. 2, с. 210.
- Касаточкин В. И., Каверов А. Т. ДАН СССР, 1957, т. 117, № 5, с. 837.
- Касаточкин В. И., Каверов А. Т. ДАН СССР, 1958, т. 120, № 5, с. 1007.
- Касаточкин В. И., Усенбаев К. Изв. АН СССР, металлургия и топливо, 1959, № 5, с. 163.
- Касаточкин В. И., Финкельштейн Г. Б. В сб. «Химическая переработка топлив (химия и технология)». Изд-во «Наука», 1965, с. 264.
- Franklin R. E. Nature, 1956, v. 177, № 4501, p. 175.
- Касаточкин В. И., Финкельштейн Г. Б. ДАН СССР, 1963, т. 149, № 3, с. 629.
- Курдюмов Г. В. ДАН СССР, 1948, т. 60, № 9, с. 1543.
- Дигонский В. В., Крылов В. Н. ЖПХ, 1960, т. 33, вып. 3, с. 723.
- Крылов В. Н., Вильк Ю. Н. Углеродистые материалы и их применение в химической промышленности, М.—Л. Изд-во «Химия», 1965.
- Цудзук Т., Кобаяси Х. Тансо, 1961, № 29, 2 (ВИНИТИ), № 29310/2, 1963.
- Mering J., Maire J. J. Chimie Physique et de physicochimie biologique, 1960, v. 57, № 10, p. 803.
- Сб. «Вопросы физики твердого тела». Челябинск. Изд. Челябинского пединститута, 1966, с. 35, 46.
- Шулепов С. В., Ярочкина Н. М. В сб. «Вопросы графитации углеродистых материалов», ч. I. Изд. ин-та «Цветметинформация», 1968, с. 17.
- Уббелоде А. Р., Льюис Ф. А. Графит и его кристаллические соединения. Изд-во «Мир», 1965.
- Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Изд-во «Наука», 1964.
- Euskep A. Physik Z., 1929, Bd 30, S. 824.
- Gordon A. R. J. Chem. Phys., 1933, v. 1, p. 311.
- Terebesi L. Helf. Chim. Acta, 1934, Bd 17, № 3—4, S. 804.
- Gordon A. R. J. Chem. Phys., 1937, v. 5, p. 350—352.
- Rossini F. D. J. Chem. Phys., 1938, v. 6, p. 569.
- Rossini F. D., Pitzer K. S. a. o. Selected values of physical. a. thermodynamic. properties of hydrocarbons, USA, 1953.
- Термические константы неорганических веществ. Сост. Брицке Э. В., Капустинский А. Ф. и др. Изд-во АН СССР, 1949.
- Введенский А. А. Термодинамические расчеты нефтехимических процессов. Гостоптехиздат, 1960.
- Ван-Кревелен Д. В., Шуер Ж. Наука об угле. Госгортехиздат, 1960.

65. Агроскин А. А. Физические свойства угля. Металлургиздат, 1961.
66. Агроскин А. А., Гончаров Е. И. Кокс и химия, 1965, № 7, с. 8.
67. Морозов М. Г., Пекальн Л. А. В сб. «Конструкционные углеграфитовые материалы», вып. 1. Изд-во «Металлургия», 1964, с. 196.
68. О'Дрисколл, Белл. В сб. «Графит как высокотемпературный материал». Изд-во «Мир», 1964, с. 201.
69. Термодинамические свойства неорганических веществ. Под редакцией Зефирова А. П. Атомиздат, 1965.
70. Maier, Kelly. J. Am. Chem. Soc., 1932, v. 54, p. 3243.
71. Киреев В. А. ЖФХ, 1948, т. 22, № 7, с. 847.
72. Киреев В. А. ЖФХ, 1960, т. 34, № 5, с. 945.
73. Киреев В. А. ЖФХ, 1961, т. 35, № 7, с. 1393.
74. Киреев В. А. ЖФХ, 1962, т. 36, с. 2547.
75. Киреев В. А. ЖФХ, 1963, т. 37, № 2, с. 452.
76. Киреев В. А. ЖФХ, 1963, т. 37, № 1, с. 211.
77. Карапетьянц М. Х. ЖФХ, 1953, т. 27, № 6, с. 934.
78. Карапетьянц М. Х. ЖФХ, 1955, т. 29, с. 1132.
79. Карапетьянц М. Х. ЖФХ, 1955, т. 29, № 7, с. 1328.
80. Карапетьянц М. Х. ЖФХ, 1956, т. 30, № 5, с. 1104.
81. Карапетьянц М. Х. ЖФХ, 1963, т. 37, № 8, с. 1885.
82. Карапетьянц М. Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. Изд-во «Наука», 1965.
83. Шулепов С. В. и др. В сб. «Исследования свойств и разработка способов получения сырья для электродной промышленности». Изд-во «Цветметинформация», 1968, с. 66.
84. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. Мищенко К. П., Равделя А. А., М.—Л. Изд-во «Химия», 1965.
85. Dewey P. H., Harper D. R. J. of Res. of the Nat. Bur. of Stand., 1938, v. 21, № 4, p. 457.
86. Roht W. A., Doepke, Ber., 1927, Bd 60, S. 530.
87. Уокер П. Л. и др. В сб. «Реакции углерода с газами». ИЛ, 1963.
88. Ryschkewitsch E. Graphit. Leipzig, 1926.
89. Roht W. A., Wallasch H. Z. Elektrochem., 1915, Bd 21, S. 1.
90. Roht W. A., Naeser W. Z. Elektrochem., 1925, Bd 31, S. 461.
91. Jessup R. S. J. of Res. of the Nat. Bur. of Stand., 1938, v. 21, № 4, p. 477.
92. Rossini F. D., Jessup R. S. Idem, 1938, v. 21, № 4, p. 491.
93. Prosen E. J., Rossini F. D. Idem, 1944, v. 33, № 6, p. 439.
94. Prosen E. J. a. o. Idem, 1944, v. 33, № 6, p. 447.
95. Пинскер З. Г. Успехи химии, 1943, т. 12, вып. 5, с. 193.
96. Пинскер З. Г. В сб. «Применение рентгеновских лучей к исследованию материалов». Машгиз, 1949.
97. Boehm H. P., Hofmann U. Z. anorg. all. Chem., 1955, Bd 278, № 1-2, S. 58.
98. Boehm H. P., Coughlin R. W. Carbon, 1964, v. 2, p. 1-6.
99. Lewis D. C., Margaret A. Frish, Margrave J. L. Carbon, 1965, v. 2, № 4, p. 431.
100. Касаточкин В. И. и др. В сб. «Структурная химия углерода и углей». Изд-во «Наука», 1969, с. 27.
101. Касаточкин В. И. и др. ДАН СССР, 1968, т. 183, № 1, с. 109.
102. Фурсов В. С. В сб. «Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии» (заседание отд. физико-математических наук). Изд-во АН СССР, 1955, с. 322.
103. Вудс и др. В сб. «Металлургия ядерной энергии и действие облучения на материалы». Металлургиздат, 1956, с. 593.
104. Алексеенко Ю. Н., Какущадзе Л. Е. Атомная энергия, 1959, т. 6, № 5, с. 568.
105. Newgard J. J. J. Appl. Phys., 1959, v. 30, № 9, p. 1449.
106. Pluchery M. Properties Reactor Mater. and Effects Radiat. Damage, London, 1962.
107. Simpons J. H. W. Progr. Nucl. Energy, 1960, v. 4, № 3, p. 327.
108. Сокурский Ю. Н. Атомная энергия, 1959, т. 6, № 4, с. 403.
109. Кляменков В. И., Завагородный А. Я. Атомная энергия, 1961, т. 11, № 2, с. 126.
110. Агронович В. М., Семенов Л. П. Атомная энергия, 1961, т. 10, № 6, с. 572.
111. Фейгин Л. А. ДАН СССР, 1959, т. 127, № 2, с. 313.
112. Фиалков А. С., Темкин И. В. Цветные металлы, 1959, № 3, с. 53.
113. Фиалков А. С. и др. ДАН СССР, 1963, т. 153, № 2, с. 390.
114. Григоренко Л. П. и др. ДАН СССР, 1965, т. 160, № 4, с. 807.
115. Кунин Н. Ф. ФММ, 1956, т. 2, № 2, с. 237.
116. Шмидт Э. Введение в техническую термодинамику. М.—Л. Изд-во «Энергия», 1965.
117. Шулепов С. В. В сб. «Вопросы физики твердого тела», вып. II. Челябинск. Изд. Челябинского пединститута, 1969, с. 18.
118. Гиббс Д. Термодинамические работы. М.—Л. Гостехтеориздат, 1950.
119. Сторонкин А. В. Термодинамика гетерогенных систем. Изд. ЛГУ, 1967.
120. Ван-дер-Ваальс И. Д., Констант Ф. Курс термостатики, т. 1. Госхимиздат, 1936.
121. Бартенев Г. М., Ремизова А. А. ЖФХ, 1957, т. 31, с. 2534.

Глава VII

Кинетика процесса графитирования

1. ВВЕДЕНИЕ

В предыдущей главе были изложены результаты исследований термодинамических условий, при которых возможны процессы графитообразования в твердой фазе. Однако остаются открытыми вопросы о том, будут ли наблюдаться в действительности указанные превращения в углеродистых телах при этих условиях и каковы скорости течения этих процессов. Термодинамические расчеты не дают ответа на эти вопросы. Отрицательные значения приращения термодинамического потенциала Гиббса указывают лишь на движущую силу и возможное направление тече-

ния процесса при данных термодинамических условиях. Может оказаться, однако, что внутреннее сопротивление системы протеканию процесса настолько велико, что система не изменит существенно своего состояния и возможность не реализуется в действительность. Скорость течения процесса определяется соотношением этих двух противоположных тенденций.

В работах Веселовского [1—3] установлено, что графитация при постоянной температуре идет до определенного предела. Причем этот предел достигается довольно быстро. Чтобы повысить степень графитации углеродистого тела, необходимо увеличить температуру об-

работки. Более поздние исследования по существу лишь подтвердили эти выводы [4—10].

Однако, как и ожидалось, время влияет на графитацию менее интенсивно, чем температура. Расчеты Каверова¹ и Фишбаха [9], хотя и носят условный характер, дают представление об этом влиянии. Каверов подсчитал, что для графитации нефтяного кокса при температуре 2693° К достаточно 2 ч. Чтобы достигнуть такого же эффекта при температурах 2423, 2173, 1773 и 1273° К, необходимы следующие выдержки: 13 ч, 1 месяц, 1,5 года, 3200 лет. Графитация нефтяного кокса, по Фишбаху, при температуре 2973° К в течение нескольких часов так же эффективна, как и графитация его при температуре 2573° К в течение 2 лет. Приведенные цифры достаточно наглядно иллюстрируют роль времени в формировании структуры графита. Правда, часть этих цифр вызывает сомнение, так как некоторые из указанных температур находятся в разных кинетических областях и их сравнивать нельзя.

Обычно за развитием процесса во времени наблюдают по изменению какого-нибудь параметра, характеризующего состояние графитируемого тела. Проведенные лабораторные исследования показали, что темп графитации быстро уменьшается с увеличением времени тепловой обработки [2, 6, 9, 10]. Об этом свидетельствуют изменяющиеся во времени пара-

метры, которые, как правило, достигают насыщения при фиксированной температуре обработки. Чем выше эта температура, тем быстрее достигается насыщение.

2. ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ВЫДЕРЖКИ НА СВОЙСТВА УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Изменения свойств углеродистых тел в зависимости от продолжительности нагревания при фиксированной температуре отражают структурные превращения, происходящие в углеродистом материале. В такой постановке вопроса свойства тела выступают лишь как индикаторы указанных превращений. При высоких температурах непосредственно наблюдать за изменением свойств графитируемых тел трудно. Обычно исследование свойств углеродистых тел, подвергнутых высокотемпературной обработке при разных временах выдержки, проводят после охлаждения, при комнатной температуре. Ниже приводятся результаты таких исследований.

*Термоэлектродвижущая сила*¹. Автор [5] исследовал влияние продолжительности обработки при фиксированных температурах в интервале 1673—2873° К на термо-э. д. с. порошков крекингового, пиролизного и лекового коксов (фракция 0,5—1,0 мм). Нагревание по-

¹ Подробно термоэлектрические свойства углеродистых тел описаны в гл. IX.

рошков до заданной температуры проводили с постоянной скоростью.

На рис. 72 показана зависимость термо-э. д. с. порошков пиролизного кокса от времени изотермической выдержки. Результаты, полученные при изучении порошков двух других коксов, аналогичны².

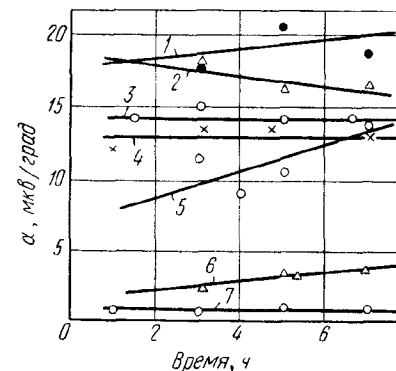


Рис. 72. Зависимость термо-э. д. с. порошков пиролизного кокса от времени изотермической выдержки (относительно меди) °К:

1 — 2273; 2 — 2473; 3 — 2673; 4 — 2873; 5 — 2073; 6 — 1873; 7 — 1673

Названные зависимости для всех температур обработок аппроксимированы прямыми с разными углами наклона. Величина угла наклона и его знак служат показателями влияния времени изотермической обработки на термо-э. д. с. углеродистого материала. Ход прямых показывает, что влияние времени на термо-э. д. с. при разных температурах обработки неодинаковое. При температуре 1673° К указанные на

² Шулепов С. В. Канд. диссертация. Челябинск, 1953.

рис. 72 выдержки практически не влияют на величину термо-э. д. с. исследуемых материалов. Наклоны прямых, соответствующих этой температуре, равны нулю. Термо-э. д. с. изменяется от времени изотермической обработки, начиная с температуры 1873° К. Приведенные графики показывают, что влияние времени термической обработки углеродистых тел направлено в ту же сторону, что и влияние температуры, но действие времени менее значительно.

Следуя идее Каверова и Фишбаха, можно продолжить прямые, соответствующие температурам 2473 и 2673° К в сторону больших времен выдержки. Пересечение прямых произойдет при временах, равных 12 ч (пиролизный кокс) и 11 ч (крекинговый кокс). Можно предполагать, что такие выдержки при температуре 2473° К будут в какой-то мере эквивалентны нагреванию в течение 1 ч, но при температуре на 200 град более высокой.

Графики рис. 72 непосредственно указывают на то, что сравнение будет правомерным лишь в том случае, если сравниваемые температуры лежат в интервале, характеризующем определенную стадию термообработки, например, предкристаллизационную, или стадию гомогенной графитации. Сравнение изотерм, относящихся к разным стадиям, теряет смысл.

Электрическое сопротивление. Касаточкин и Каверов [11] исследовали влияние времени изотермической выдержки на электрическое сопротивление порошков саж и пиролизного

¹ Каверов А. Т. Канд. диссертация. Москва, 1958.

кокса. Полученные результаты представлены на рис. 73. Канальная сажа обрабатывалась при 3273 и 2773° К, ей соответствуют две кривые 1 и 2. Термическая сажа обрабатывалась при 2773° К 3. Остальные кривые относятся к пиролизному коксу.

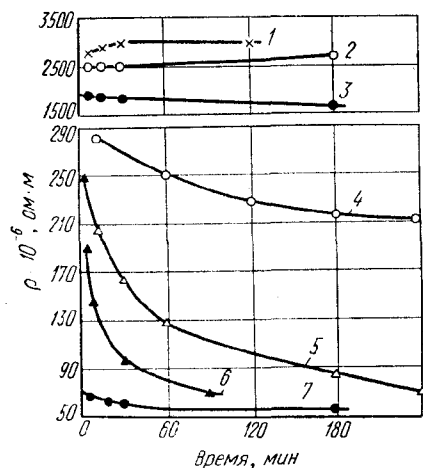


Рис. 73. Зависимость электросопротивления порошков сажи и пиролизного кокса от времени изотермической выдержки и температуры, °К:

1 — 3273; 2, 3, 4 — 2773; 5 — 2573; 6 — 2693, 7 — 3073

Аналогичные экспериментальные данные получили Фэар и Коллинз [7], а также Мизушима [8]. Ниже приведены результаты, полученные Мизушимой. Исследованию подвергались монолитные образцы, приготовленные на основе таскского кокса. Зеленые заготовки медленно обжигали при температурах до 973° К и выдерживали при максимальной температуре в течение 24 ч. Дальнейшую обработку обо-

жженных образцов проводили в атмосфере азота. Минимальная выдержка при фиксированных температурах не была меньше 4 мин (рис. 74).

Полученные кривые весьма сходны с кривыми, характерными для порошков кокса (см. рис. 73). По абсолютной вели-

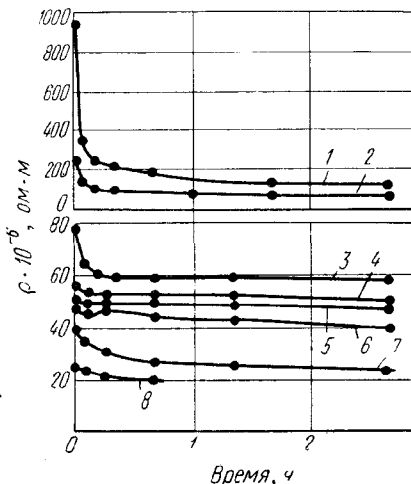


Рис. 74. Зависимость электросопротивления монолитных образцов от времени изотермической выдержки и температуры, °К:

1 — 1173; 2 — 1373; 3 — 1573; 4 — 1873; 5 — 2173; 6 — 2373; 7 — 2573; 8 — 2773

чине электросопротивление монолитов безусловно меньше, чем сопротивление порошков, обработанных при идентичных условиях.

Лутков, Вяткин и др. [12] исследовали электрическое сопротивление монолитных образцов, обработанных при более высоких температурах (2673—3273° К) и длительных выдержках (до 12 ч). Выводы авторов этой работы подтверждают результаты других работ [7, 8, 11]

Теплопроводность. Мизушима исследовал также теплопроводность прессованных образцов в зависимости от времени изотермической выдержки. Измерения были проведены при

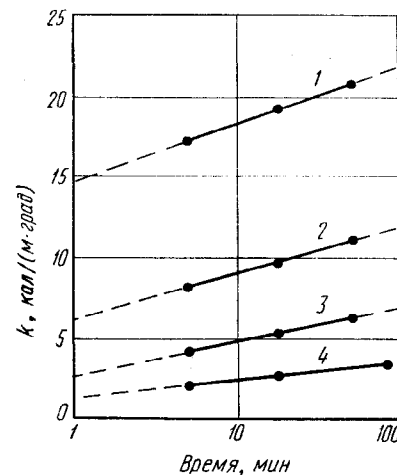


Рис. 75. Зависимость теплопроводности монолитных образцов от логарифма времени изотермической выдержки и температуры, °К:

1 — 2773; 2 — 2473; 3 — 2173; 4 — 1873

комнатной температуре. Экспериментальные результаты графически изображены в полулогарифмических координатах на рис. 75.

Наклоны полученных прямых показывают, что теплопроводность возрастает прямо пропорционально увеличению логарифма времени обработки. Интересно отметить, что наклоны прямых увеличиваются с ростом температуры обработки, т. е. прямые оказываются расходящимися. По-видимому, при более длительных выдержках и высоких температурах наклоны прямых должны измениться в сторону уменьшения.

Изображенные на рис. 75 прямые можно выразить аналитически следующей общей формулой:

$$k = k_0 + a \ln(t_0 + t)/t_0, \quad (\text{VII-1})$$

где k_0 — теплопроводность при $t = 0$;

a и t_0 — постоянные.

Преобразуя это уравнение и дифференцируя по времени, получаем:

$$dk/dt = (a/t_0) \exp\left(-\frac{k-k_0}{a}\right), \quad (\text{VII-2})$$

Рост теплопроводности графитируемого тела связан с увеличением размера кристаллитов (см. гл. V). На рис. 76 по-

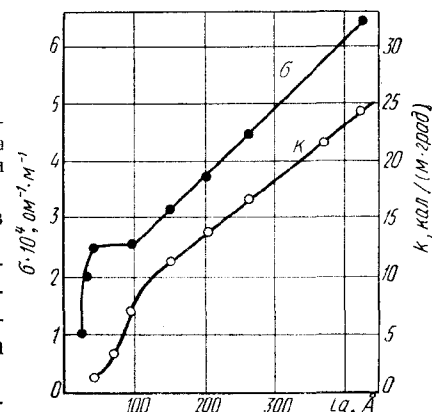


Рис. 76. Изменение электро- и теплопроводности в зависимости от увеличения диаметра кристаллитов в углеродистом теле

казана эмпирическая зависимость электро- и теплопроводности от размера кристаллитов в направлении плоскости слоя [8]. Исходя из обнаруженной связи [8, 13], Мизушима полагает, что коэффициент теплопроводности (или электропро-

водности) приблизительно пропорционален среднему размеру диаметра слоев, т. е. $k = bL$, где b — коэффициент пропорциональности.

Следовательно,

$$\frac{dL}{dt} = \left(\frac{a}{bt_0}\right) \exp\left(-\frac{L-L_0}{a} b\right). \quad (\text{VII-3})$$

Формула (VII-3) может быть выведена непосредственно из

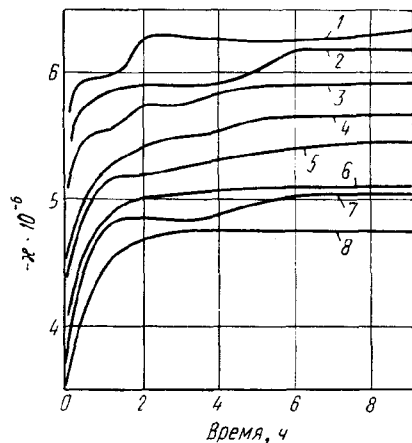


Рис. 77. Зависимость удельной магнитной восприимчивости графитируемых материалов от времени изотермической выдержки, °K:

1 — 2673; 2 — 2573; 3 — 2473; 4 — 2373; 5 — 2323; 6 — 2273; 7 — 2223; 8 — 2173

экспериментальной зависимости размера гексагональных слоев от логарифма времени изотермической выдержки.

Магнитная восприимчивость. Пако, Маршан и др. [10] исследовали влияние продолжительности обработки углеродистых материалов на степень графитации и магнитную восприимчивость. На рис. 77 представлена зависимость удельной магнитной восприим-

чивости от времени изотермической выдержки. Этот показатель, так же как и рассчитанные выше, резко возрастает по абсолютной величине при малых продолжительностях термообработки. Начальные участки кривых рис. 77 можно спрятить, если изобразить зависимость магнитной восприимчивости от логарифма времени.

Уравнения этих прямых имеют вид

$$|\chi| = |\chi_0| + a_{\chi} \ln(t_0 + t)/t_0,$$

где χ_0 — магнитная восприимчивость при $t = 0$; a_{χ} и t_0 — постоянные.

После несложных преобразований и дифференцирования получаем выражение для скорости изменения абсолютной величины магнитной восприимчивости при постоянной температуре обработки. Уравнение имеет вид

$$\frac{d|\chi|}{dt} = \frac{a_{\chi}}{t_0} \exp\left(-\frac{|\chi| - |\chi_0|}{a_{\chi}}\right). \quad (\text{VII-4})$$

При длительных выдержках магнитная восприимчивость достигает насыщения. Если судить о графитации по этому показателю, то и в этом случае можно сделать вывод, что темп графитации падает при увеличении времени термообработки.

Степень графитации. Бэйкон [14], Касаточкин и Каверов [6] вычисляют степень графитации углеродистых материалов по уменьшению межплоскостного расстояния (см. гл. III). Иногда для этих целей используют отношения интенсивностей различных линий на рентгенограммах [6, 15]. Степень графита-

ции оценивается также по величине кристаллитов в графитированном теле.

На рис. 78 показано уменьшение межплоскостного расстояния в зависимости от времени изотермической обработки при различных температурах нефтяных коксов. Резкий спад

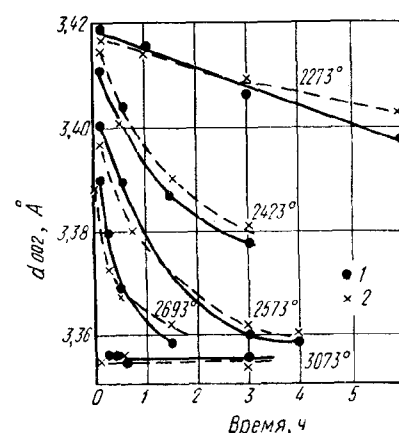


Рис. 78. Уменьшение межплоскостного расстояния в зависимости от времени изотермической выдержки:

1 — крекинговый кокс; 2 — пиролизный кокс

d_{002} при малых выдержках характерен для высоких температур графитации. Дальнейшее увеличение продолжительности обработки приводит уже к незначительным изменениям межплоскостного расстояния. Лишь обработка при температуре 2273° K сопровождается более или менее равномерным уменьшением этого параметра во всем исследованном интервале времени.

Аналогичные данные получил Фишбах [9]. Он исследовал нефтяной кокс, который был предварительно обработан при

2273° K в течение 15 мин. Удвоенное межплоскостное расстояние у такого кокса было равно $\sim 6,86 \text{ \AA}$, а диаметр кристаллитов $\sim 15 \text{ \AA}$. Экспериментальные результаты графически изображены на рис. 79. Здесь для сравнения приведены две

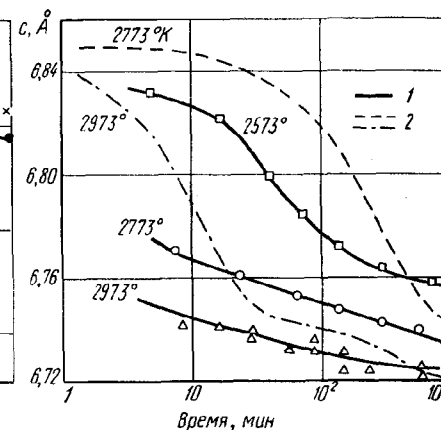


Рис. 79. Зависимость параметра c от времени тепловой обработки (мин) при различных температурах:

1 — нефтяной кокс; 2 — пирографит

кривые 2, полученные при исследовании пироуглерода.

Рассмотрим подробнее изотерму в сторону увеличения времени обработки, начало ее можно совместить с концом верхней изотермы. Теперь такая же операция продлевается с нижней изотермой. Этот прием используется Фишбахом для построения общей кинетической кривой. Предполагается, что такая комбинированная кривая может быть получена при нагревании нефтяного кокса при 2573° K, если увеличить про-

должительность обработки до 10^6 мин, т. е. почти до двух лет.

Фишбах определил эффективную энергию активации процесса графитообразования. Она равна для нефтяного кокса 250 ккал/моль. Для пироуглерода значение этой величины несколько больше (260 ккал/моль). Заметим, что приведенное значение почти в 2,5 раза превосходит полученные Каверовым¹ и Плечевым².

Анализ работ [6, 9] показывает, что при достаточно высоких температурах межплоскостное расстояние довольно быстро уменьшается лишь вначале. Так как оно, согласно Касаточкину и Каверову, непосредственно определяет степень графитации, то такой же вывод можно сделать и об этом показателе. Определенная степень графитации (γ) при фиксированной температуре достигается уже в начальный период обработки.

Графически зависимость логарифма $(1 - \gamma)$ от времени изотермической выдержки изображается семейством прямых (рис. 80). Тангенс угла наклона зависит от температуры обработки и отражает влияние температуры на кинетические кривые. Отклонения от прямолинейности наблюдается при очень малых и больших выдержках. Это отмечают Касаточкин с сотрудниками [6, 16]. Кривые рис. 79 также подтверждают этот вывод.

¹ Каверов А. Т. Канд. диссертация. Москва, 1958.

² Плечев В. Н. Канд. диссертация. Челябинск, 1966.

Из рис. 80 следует, что зависимость степени графитации от времени изотермической выдержки может быть выражена формулой [6, 16]:

$$\gamma = 1 - \exp(-Kt), \quad (\text{VII-5})$$

где K — постоянная скорости.

Формула типична для мономолекулярных химических ре-

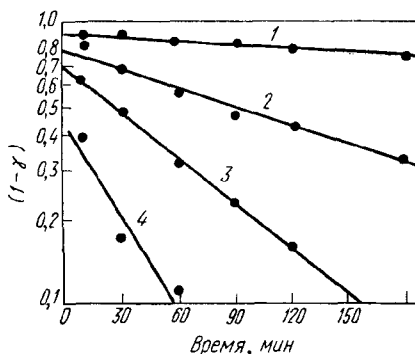


Рис. 80. Зависимость $(1 - \gamma)$ от времени обработки нефтяного кокса при разных температурах (по Касаточкину и Каверову), °К:

1 — 2273; 2 — 2423; 3 — 2573; 4 — 2693

акций. Дифференцируя уравнение (VII-5) по времени, получаем скорость процесса графитации:

$$d\gamma/dt = K(1 - \gamma). \quad (\text{VII-6})$$

Из данных рис. 80 вычисляют кинетические постоянные K . Они зависят от температуры обработки. Для нефтяного кокса значения кинетических постоянных K приведены ниже:

$T_{об}, ^\circ\text{K}$	2273	2423
$K \cdot 10^3 \text{ мин}^{-1}$	1,9	6,1
$T_{об}, ^\circ\text{K}$	2573	2693
$K \cdot 10^3 \text{ мин}^{-1}$	10,2	12,8

В следующем параграфе вопрос о кинетическом параметре K обсужден подробнее.

Заключение. Рассмотренные экспериментальные исследования подтверждают вывод о том, что графитация протекает при температурах выше 2300°K , причем скорость формирования структуры графита возрастает с увеличением температуры обработки углеродистого тела.

3. УРАВНЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ ГРАФИТАЦИИ

Лабораторные исследования показали, что графитация при высоких температурах (выше 2300 — 2400°K) идет очень быстро. В дальнейшем с увеличением длительности обработки углеродистых материалов скорость процесса резко падает. Таким образом, если рассматривать только стадию гомогенной графитации, то достаточно исследовать продолжительности обработки, исчисляемые несколькими десятками минут.

Химическая кинетика, разработанная трудами Вант-Гоффа и Аррениуса, основывается на дифференциальном уравнении Вант-Гоффа:

$$-dC/dt = KC^n, \quad (\text{VII-7})$$

где K — константа скорости;
 C — концентрация.

Показатель степени n определяет порядок реакции. Последние подразделяются на мономолекулярные ($n = 1$), бимолекулярные ($n = 2$) и т. д. Отсюда ясно, что формула (VII-5) описывает мономолекулярный процесс.

Формирование структуры графита осложняется различными побочными процессами и зависит от них.

Казеев [17] рассмотрел влияние осложняющих параллельных процессов с помощью теории подобия и обобщил уравнение (VII-7). Он предлагает заменить его следующим выражением:

$$-dP/dt = K_t t^m (P - C), \quad (\text{VII-8})$$

где P — значение параметра состояния в данный момент времени;

C — предельное значение величины P в состоянии равновесия.

Интегрируя уравнение (VII-8), получают изотерму процесса. С учетом пределов интегрирования ее можно записать так:

$$P = (H - C) \exp(-Kt^b) + C, \quad (\text{VII-9})$$

где H — исходное значение параметра P при $t = 0$;

K и b — кинетические параметры процесса.

Казеев вычисляет кинетические параметры K и b с помощью уравнения анаморфозы кинетической кривой.

Каждой из стадий процессов графитации будет соответствовать определенное семейство изотерм. Это необходимо учитывать при вычислении кинетических параметров K и b . Нельзя сравнивать изотермы, относящиеся к разным семействам, т. е. к разным стадиям, так как каждое семейство изотерм отражает определенные закономерности формирования структуры на данной стадии.

Полагая для стадии собственно графитации кинетический параметр b равным единице, получим уравнение изотермы графитации в более простом виде:

$$P = (H - C) \exp(-Kt) + C. \quad (\text{VII-10})$$

Легко видеть, что уравнение (VII-10) описывает мономолекулярный процесс. Действительно,

$$dP/dt = -K(P - C).$$

Подразумевая под P межплоскостное расстояние и обозначая, согласно Касаточкину и Каверову, отношение $(H - P)/(H - C)$ через γ , получим из (VII-10) формулу (VII-5).

4. ЭНЕРГИЯ И ЭНТРОПИЯ АКТИВАЦИИ

Кинетический параметр K , называемый константой скорости процесса, естественно, зависит от температуры графитации. Исследуя температурную зависимость константы скорости, находят другую важную характеристику процесса — энергию активации. Если учесть сказанное в предыдущем параграфе относительно семейств изотерм, то можно прийти к выводу, что каждой из стадий процесса графитации будет соответствовать определенная эффективная энергия активации (см. схему на рис. 68).

В работе Плечева определены энергии активации, характерные для предкристаллизационной стадии и стадии собственно графитации. Он показал, что предкристаллизационной стадии графитации

прессованных углеродистых тел из коксов соответствует энергия активации 66 ккал/моль , а стадии собственно графитации — 108 ккал/моль .

Для нахождения энергии активации часто используют уравнение Аррениуса

$$\ln K = A - E/RT, \quad (\text{VII-11})$$

где A — постоянная;
 E — энергия активации.

Касаточкин и Каверов [6] считают, что уравнение (VII-11)

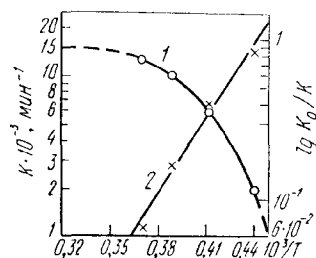


Рис. 81. Зависимость K и $lg K_0/K$ от обратной температуры (нефтяной кокс)

пригодно для нахождения энергии активации процесса графитации. Они нашли, что для пиролизного нефтяного кокса энергия активации равна 95 ккал/моль , а для крекинг-ового кокса 90 ккал/моль .

Дальнейшие исследования показали, что влияние температуры на кинетический параметр сложнее, чем это следует из уравнения Аррениуса. На рис. 81 графически изображена зависимость логарифма K от обратной температуры. Из рисунка следует, что зависимость отличается от прямой. При высоких температурах графитации константа скорости стремится к предельному значению.

При 3000°K предельное значение равно $K_0 = 15 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.

Аналитическую кривую I можно выразить формулой

$$lg K = lg K_0 - \exp(E/RT). \quad (\text{VII-12})$$

Логарифмируя выражение (VII-12), получим уравнение прямой

$$lg(lg K_0/K) = (E/RT) lg e.$$

Изображая графически зависимость левой части этого ра-

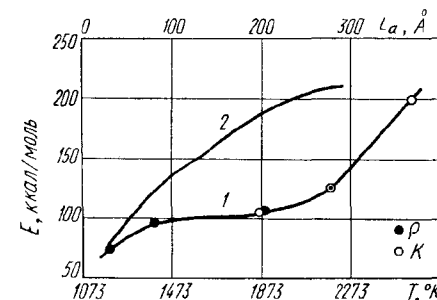


Рис. 82. Зависимость энергии активации от температуры обработки и диаметра слоя

венства от обратной температуры, получим прямую 2, приведенную на рис. 81. По углу наклона этой прямой определяем энергию активации E . Для нефтяного кокса эта величина оказалась равной 70 ккал/моль .

Фэар и Коллинз [7] считают, что энергия активации зависит от степени графитации. Она увеличивается по мере уменьшения величины $(1 - \gamma)$. Рост энергии активации с повышением температуры графитации авторы объясняют возрастающими трудностями упорядочения слоев атомов углерода в больших объемах.

Мизушима [8] полагает, что энергия активации роста кри-

сталлитов изменяется в широких пределах. По его мнению, в изменении энергии активации в зависимости от температуры обработки имеются два пика, соответствующих примерно энергиям 100 и 200 ккал/моль . На рис. 82 показан рост энергии активации в зависимости от температуры обработки (кривая 1) и от величины слоя (кривая 2). Нижняя кривая рассчитана Мизушимой на основании данных по электро- и теплопроводности. Таким образом, в изученном интервале температур энергия активации постепенно возрастает от 75 до 210 ккал/моль . Указанные пики соответствуют двум стадиям процесса графитации.

Высокие значения энергии активации показывают, что скорость процесса графитирования очень сильно зависит от температуры.

Однако константа скорости процесса при высоких температурах будет определяться не только величиной энергии активации. Для возникновения и развития структуры графита на стадии собственно графитации необходимо, чтобы двумерные слои атомов углерода были еще благоприятным образом ориентированы друг относительно друга. Вероятность такой ориентации будет пропорциональна $\exp(S/R)$. Здесь под S подразумеваем энтропию активации. Ясно, что энтропия активации меньше нуля и по абсолютной величине тем больше, чем жестче требование ориентации слоев при росте кристаллитов графита.

С учетом ориентационного

члена выражение для константы скорости процесса запишется в следующем виде:

$$K = A' \exp \left(-\frac{E - TS}{RT} \right), \quad (\text{VII-13})$$

где E и S — соответственно энергия и энтропия активации.

Образовавшиеся слои атомов углерода в графитируемом теле даже при высоких температу-

рах обладают ограниченной подвижностью. Следовательно, для протекания процесса графитации необходимо, чтобы слои атомов углерода, во-первых, имели достаточную энергию (были активированы) и, во-вторых, были параллельно ориентированы друг относительно друга.

ЛИТЕРАТУРА

1. Веселовский В. С., Перцев В. Н. ЖФХ, 1934, т. 5, № 5, с. 557.
2. Веселовский В. С. Технология искусственного графита. М.—Л., Гостеолиздат, 1940.
3. Веселовский В. С. Угольные и графитные конструкционные материалы. Изд-во «Наука», 1966.
4. Куниин Н. Ф., Шулепов С. В. ДАН СССР, 1955, т. 104, № 3, с. 401.
5. Шулепов С. В. Ученые записки Челябинского пединститута, 1958, т. 5, вып. 1, с. 181.
6. Касаточкин В. И., Каверов А. Т. ДАН СССР, т. 117, 1957, № 5, с. 837.
7. Fair F. B., Collins F. M. Proc. Fifth Carbon Conf., 1962, v. 1, p. 503.
8. Mizushima S. Proc. Fifth Carbon Conf., 1963, v. 2, p. 439.
9. Fischbach D. B. Nature, 1963, v. 200, № 4913, p. 1281.
10. Rasault A. e. a. Compt. rend., 1965, v. 260, № 19, p. 4999.
11. Касаточкин В. И., Каверов А. Т. ДАН СССР, 1958, т. 120, № 5, с. 1007.
12. Лутков А. И. и др. В сб. «Конструкционные материалы на основе графита», вып. 2. Изд-во «Металлургия», 1966, с. 88.
13. Mizushima S. Phys. Rev., 1952, v. 86, № 6, p. 1040.
14. Vason G. E. Acta Cryst., 1951, v. 4, № 6, p. 558.
15. Фиалков А. С. Формирование структуры и свойств углеграфитовых материалов. Изд-во «Металлургия», 1965.
16. Касаточкин В. И., Финкельштейн Г. Б. В сб. «Химическая переработка топлив». Изд-во «Наука», 1965, с. 264.
17. Казеев С. А. Кинетика в приложении к металловедению. Оборонгиз, 1956.

Глава VIII

Электропроводность углеграфитовых материалов

1. ВВЕДЕНИЕ

Электропроводность углеграфитовых материалов изучалась в последние десятилетия

многими исследователями. Эта характеристика интересна не только для практиков в связи с использованием углеграфитовых изделий как проводников

электрического тока и нагревателей. В целом ряде случаев исследователи используют величину электрического сопротивления для суждения о структурных превращениях, которые прошли в углеродистом материале, при внешних воздействиях на него (термическая обработка при разных условиях, облучение нейтронами, механическое диспергирование и т. п.) [1—20].

Формирование структуры углеграфитовых продуктов под действием внешних факторов (следовательно, и их электропроводности) всегда происходит через воздействие на исходную структуру сырьевых материалов (см. гл. III). Таким образом, электрические свойства применяемого сырья оказывают влияние на электрические свойства получаемого продукта.

Электропроводность углеграфитовых материалов очень своеобразно зависит от температуры. Температурный коэффициент электрического сопротивления угольных изделий имеет отрицательный знак, т. е. электропроводность их уменьшается при повышении температуры. Температурный коэффициент одного из видов таких изделий, по данным Шульца [3], составляет $-0,3 \times 10^{-3} \text{ град}^{-1}$. Однако абсолютная величина этого коэффициента не является постоянной, а зависит от природы угольного материала.

Более сложная картина наблюдается в случае графитированных материалов, у которых температурный коэффициент может быть отрицательным и по-

ложительным в зависимости от совершенства структуры графита и температурного интервала. Например, удельное электропроводление монокристалла графита, согласно Рышкевичу, при комнатных температурах составляло $4 \cdot 10^{-5} \text{ ом} \cdot \text{см}$, а температурный коэффициент был положительным ($5 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$). В связи с этим Рышкевич [21] назвал графит металлической модификацией углерода. Однако температурный коэффициент электропроводности графитовых образцов с менее совершенной структурой имеет инверсию знака: кривая, изображающая температурную зависимость сопротивления, в области 1000° К проходит через минимум. Характерно, что положение минимума смещается в сторону более низких температур с увеличением размера кристаллитов графита. Эти выводы основываются на хорошо известных опытах Нишиямы с графитированными нитями [1, 3], исследованиях Мрозовского [6, 10], Плечева¹, Луткова, Вяткина и др. [22—24].

Нишияма осаждал пироуглерод на тонкие шелковые нити, которые потом обжигали при разных температурах. Нить 1 (рис. 83) обжигали при низкой температуре, нить 2 в течение 0,5 ч обрабатывали при 2773° К . Нити 3 и 4 обрабатывали при 3273° К в течение 0,5 и 1 ч соответственно.

Приведенные кривые показывают, что минимум, как отмечалось выше, последовательно

¹ Плечев В. Н. Канд. диссертация. Челябинск, 1966.

смещается в сторону низких температур измерений с увеличением кристаллитов графита. Для нитей 1—3 температуры, при которых наблюдается минимум электросопротивления, были приблизительно равны 1423, 1000 и 500° К соответственно. В исследованном тем-

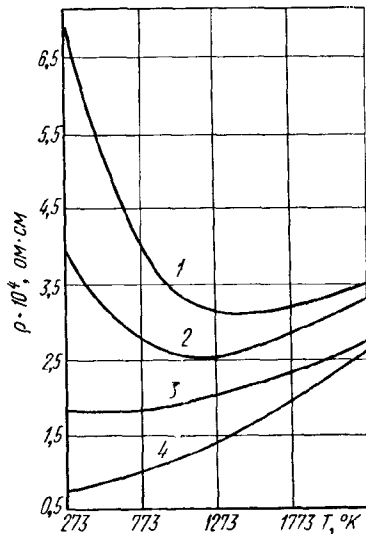


Рис. 83. Зависимость удельного электросопротивления графитированных нитей от температуры

пературном интервале падения электросопротивления нити 4 не наблюдалось.

Перечисленные факты свидетельствуют о сложности природы проводимости в углеграфитовых материалах. Для решения этой проблемы недостаточно знать температурные зависимости электропроводности серии углеродистых материалов, имеющих разную степень графитации. Необходимо также глубокое изучение термоэлектрических и гальваномангнитных яв-

лений в углеграфитовых телах. Такие исследования позволяют вычислять характеристические параметры указанных тел (ширину запрещенной зоны, подвижности, эффективные массы и концентрации носителей заряда) [25, 26].

Экспериментально изученные свойства углеграфитовых материалов обычно объясняются на основе зонной теории. Для идеального графита она разрабатывалась Уоллесом [27], Коулсоном [28], Мрозовским [6, 29—31], Слончевским и Вейсом [32] и многими другими исследователями [33—51]. Развита зонная теория в общих чертах правильно объясняет электронные явления в графите. Однако использование зонной теории, развитой для идеального монокристаллического графита, в обсуждении электронных свойств реальных углеграфитовых тел с искаженной структурой и большим количеством нерегулярного углеродистого вещества затруднено. В этом случае чаще всего пользуются зонной схемой, предложенной Мрозовским и Лобнером [6, 10, 15]. Согласно этой схеме (рис. 84), углеграфитовые материалы имеют отличную от нуля ширину запрещенной зоны [15]. Ее величина определяется размерами кристаллитов в углеродистом образце, зависящими, в свою очередь, от природы исходного материала и условий термической обработки. С повышением температуры обработки ширина запрещенной зоны уменьшается и в пределе становится равной нулю (для бесконечно больших

кристаллов графита зона проводимости и валентная зона перекрываются). Если определять ширину запрещенной зоны из положения минимума ($\Delta E = kT$) на кривой, изображающей температурную зависимость электросопротивления углеграфитового тела, то уменьшение ее с увеличением размера кристаллитов очевидно

В модифицированной схеме учтено присутствие нерегулярной структуры углерода в углеграфитовом теле.

2. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГРАФИТА

Монокристалл графита обладает сильной анизотропией электропроводности. В связи

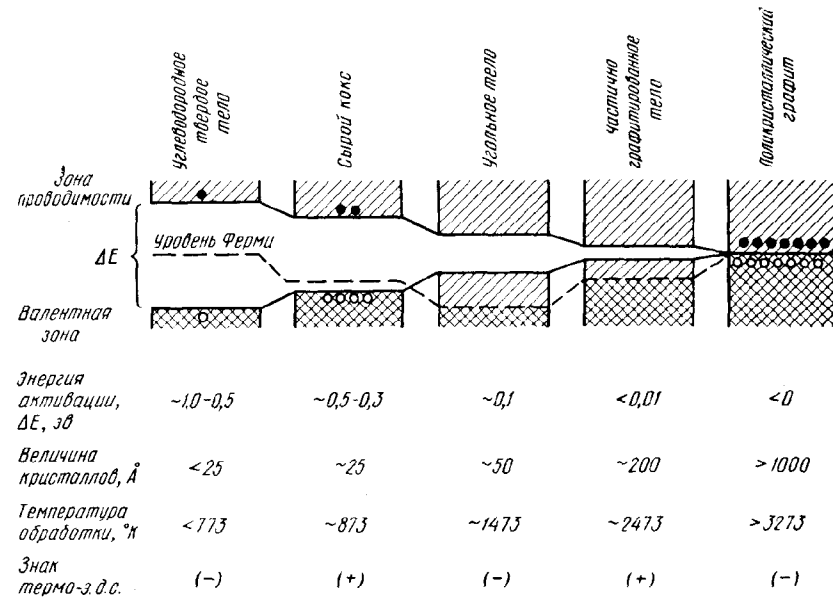


Рис. 84. Зонная схема углеграфитовых тел (по Лобнеру)

(см. рис. 82). Ширина запрещенной зоны, вычисленная указанным образом, равна для графитированных нитей 1—4 приблизительно 0,12; 0,086; 0,04 и 0,01 эВ.

Изучая природу проводимости углеграфитовых материалов, автор с сотрудниками развили дальше зонную схему с привлечением новых экспериментальных данных [52—57].

с этим представляет интерес рассмотрение электропроводности в направлении гексагональной оси кристалла (σ_{33}) и в направлении, перпендикулярном к ней ($\sigma_{11} = \sigma_{22}$).

Плотность электрического тока (j), проходящего через кристалл графита, согласно закону Ома, прямо пропорциональна напряженности прикладываемого к кристаллу электриче-

ского поля (E), т. е.

$$j_i = \sigma_{ik} E_k. \quad (\text{VIII-1})$$

Из выражения (VIII-1) следует, что коэффициенты σ_{ik} связывают два вектора j_i и E_k (тензоры первого ранга). Следовательно, совокупность коэффициентов σ_{ik} образует симметричный тензор второго ранга $[\sigma_{ik}]$. Закон Ома можно записать в другом виде:

$$E_i = \rho_{ik} j_k, \quad (\text{VIII-2})$$

где ρ_{ik} — компоненты тензора удельного электрического сопротивления $[\rho_{ik}]$.

Указанный тензор также является симметричным тензором второго ранга.

Компоненты σ_{11} и σ_{33} тензора удельной электропроводности монокристаллов графита определены экспериментально. Установлено, что коэффициент анизотропии $\sigma_{11}/\sigma_{33} \gg 1$. Однако это отношение зависит от совершенства структуры монокристалла, наличия примесей в нем, температуры и т. п. [58, 59]. Коэффициент анизотропии часто колеблется от 10^2 до 10^5 . Примак и Фукс [60], исследуя несовершенные естественные кристаллы североамериканского графита, нашли, что в одном случае это отношение равно 10^2 , а в другом оно было больше чем $6 \cdot 10^2$. Элементарный расчет, произведенный Уббелоде [59], показал, что винтовые дислокации в кристаллах графита снижают коэффициент анизотропии электропроводности в десятки раз.

Уббелоде, Блэкман и Матьюс [61, 62] установили, что по-

глощение кристаллами графита Вг, IC1 и К приводило к увеличению σ_{11} примерно в 10 раз, в то время как σ_{33} под влиянием Вг и IC1 увеличивалась незначительно. Однако присутствие К в кристаллах графита приводит к увеличению σ_{33} в 100—200 раз.

В табл. 36 представлены результаты, полученные разными исследованиями при измерении σ_{11} и σ_{33} .

Таблица 36

Удельная электропроводность ($ом^{-1} \cdot м^{-1}$) монокристаллического графита при комнатной температуре

$\sigma_{11} \cdot 10^{-6}$	$\sigma_{33} \cdot 10^{-2}$	σ_{11}/σ_{33}	Литература
<i>Естественный графит</i>			
~ 1	~ 1	$\sim 10^4$	[63]
$2,6 \pm 0,2$	150—230	~ 200	[64]
2,1; 2,8	2	$\sim 10^4$	[61]
—	200	—	[65]
<i>Пиролитический графит</i>			
0,185	1,98	930	[66]

Дутта [58] исследовал совершенные монокристаллы графита и обнаружил, что электропроводность зависит от толщины образца. Электропроводность σ_{11} увеличивалась от $0,524 \cdot 10^6$ до $1,012 \cdot 10^6$ $ом^{-1} \cdot м^{-1}$ при уменьшении толщины от 0,0584 до 0,0114 см. Электропроводность σ_{33} изменялась при этом незначительно: от 110 до 101 $ом^{-1} \cdot м^{-1}$. Дутта и Чаудхури [67] использовали другой метод определения электропроводности тонких пластинчатых образцов графита, основан-

ный на наблюдении затухания колебаний образца в магнитном поле, и получили аналогичные результаты.

В табл. 37 помещены результаты исследований температурных зависимостей коэффициентов σ_{11} и σ_{33} [58]. Из таблицы следует, что σ_{11} уменьшается при повышении температуры кристалла. Такая зависимость характерна для металлов. Наоборот, σ_{33} увеличивается при тех же условиях, что характерно уже для полупроводников. Коэффициент анизотропии

(σ_{11}/σ_{33}) увеличивается при понижении температуры, что качественно согласуется с зонной теорией Уоллеса [27].

Примак и Фукс [64] нашли, что σ_{11} возрастает и при дальнейшем уменьшении температуры вплоть до $4,2^\circ$ К. Эти результаты подтвердили данные Рейнольдса, Хемстрита и Лейнхардта [68].

Аналогичные экспериментальные результаты получили позднее Соул (рис. 85) [69], Боуман, Крамхансл и Миерс [70]. Однако Клейн и Холланд [23],

Таблица 37

Зависимость удельной электропроводности ($ом^{-1} \cdot м^{-1}$) монокристаллического графита от температуры

T, °К	Без магнитного поля			С магнитным полем, 3600 эс	
	$\sigma_{11} \cdot 10^{-6}$	$\sigma_{33} \cdot 10^{-2}$	$\frac{\sigma_{11}}{\sigma_{33}} \cdot 10^{-4}$	$\Delta\sigma_{11} \cdot 10^{-6}$	$\Delta\sigma_{33} \cdot 10^{-2}$
80	1,556	0,865	1,810	0,760	0,057
84	1,530	0,865	1,77	0,740	0,055
90	1,490	0,865	1,727	0,700	0,052
100	1,432	0,866	1,659	0,64	0,047
120	1,332	0,87	1,542	0,54	0,041
140	1,260	0,875	1,444	0,405	0,034
160	1,207	0,885	1,369	0,323	0,027
180	1,170	0,897	1,301	0,257	0,021
220	1,115	0,927	1,196	0,173	0,013
230	1,102	0,936	1,160	0,158	0,012
240	1,087	0,945	1,148	0,143	0,010
260	1,056	0,964	1,091	0,118	0,008
280	1,027	0,982	1,042	0,100	0,005
300	1,002	0,997	1,023	0,087	0,005
320	0,986	1,007	0,973	0,075	0,006
340	0,972	1,015	0,951	0,067	0,006
360	0,958	1,016	0,929	0,060	0,006
380	0,947	1,022	0,916	0,052	0,006
400	0,930	1,038	0,894	0,046	0,006
420	0,912	1,071	0,857	0,040	0,007
440	0,907	1,118	0,800	0,034	0,008
460	0,899	1,202	0,725	0,028	0,008
470	0,855	1,300	0,687	0,025	—
480	0,887	—	—	0,024	—
500	0,870	—	—	0,020	—
520	0,852	—	—	0,015	—
540	0,830	—	—	0,010	—
560	0,806	—	—	0,007	—

изучая пиролитические графиты, практически не обнаружили роста σ_{11} при охлаждении образцов от ~ 80 до 2°K и даже ниже.

Более сложная зависимость обнаружена в области низких температур при исследовании σ_{33} . Оказалось [64], что при понижении температуры σ_{33} уменьшается и достигает мини-

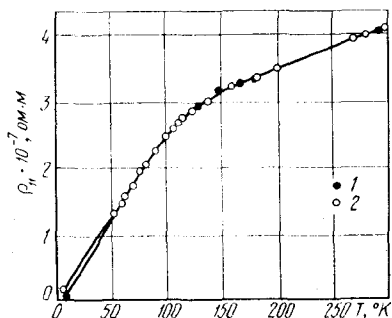


Рис. 85. Зависимость удельного сопротивления кристаллов графита от температуры:

1 — кристалл EP-7; 2 — кристалл EP-14

муму при $\sim 80^\circ \text{K}$. Дальнейшее охлаждение кристалла графита приводит к росту σ_{33} . В интервале от 15 до $4,2^\circ \text{K}$ темп роста заметно уменьшается. Незначительное увеличение σ_{33} в том же интервале температур обнаружено у образцов пиролитического графита [23].

Наблюдаемая температурная зависимость σ_{33} монокристаллического графита обсуждена Поспеловым [71]. Он показал, что зависимость $\sigma_{33}(T)$ может быть получена непосредственно из модели электронного спектра графита, разработанной Слончевским и Вейссом [32].

3. ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ УГЛЕРОДИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБРАБОТКИ

Термическая обработка углеродистых тел обычно приводит к изменениям их электрического сопротивления. В связи с этим оно является показателем структурных превращений в углеродистом материале, происходящих при обжиге и графитации (см. гл. III). Следовательно, метод электропроводности может быть использован для исследования процессов обжига и графитации.

Простота и доступность метода электропроводности в сочетании с высокой эффективностью обусловили его широкое распространение. Исследованиям подвергаются и углеродистые порошки, и монокристаллы углеграфитовые тела.

Порошки. Электропроводность порошковых углеродистых материалов зависит от природы, величины зерна порошка, давления, под которым находится порошок, и посторонних примесей. Влияние названных факторов на электрическое сопротивление углеграфитовых порошков изучали Рышкевич [21], Арндт и Поллак [72], Веселовский [1, 5], Гальперин [73], Мрозовский [10, 74, 75], Уокер и Русинко [76], Хаузер [77], Сюняев и др. [78].

Электрическое сопротивление порошков зависит не только от внутренней микроструктуры, но и от контактов между частицами порошка. Площадь контактов, в свою очередь, зависит от формы частиц и давления,

под которым находится порошок. В результате исследований установлено, что зависимость электрического сопротивления углеродистых порошков от давления хорошо описывается эмпирической формулой [21, 73]:

$$\rho = a/p^n + b, \quad (\text{VIII-3})$$

где a и b — постоянные.

Показатель n для саж, согласно Гальперину, равен $0,45-0,65$ (в интервале давлений $10^{-2}-10^2 \text{ бар}$). По данным Рышкевича, Инокути и Тои, показатель n равен 1 . Они нашли, что $\rho_\infty = b$ зависит от диаметра кристаллитов a (табл. 38).

Таблица 38
Зависимость ρ от a

Материал	$\rho_\infty, 10^{-5} \text{ ом}\cdot\text{м}$	$a, \text{ \AA}$
Графит	29	>400
Ацетиленовая сажа	77	~ 40
Пековый кокс	83	~ 40
»	260	~ 20
Сажа	320	$20-30$
Древесный уголь	$\sim 10^6$	~ 10

Отсутствие единой методики приготовления порошкообразных образцов для испытания не позволяет сравнивать экспериментальные результаты различных исследователей. Например, давления, под которыми находились изучаемые порошки, были различны и составляли 175 бар [72], 40 бар [56], 10^2 бар [76] и 36 бар [79].

Шулепов и Пекин [56, 57] исследовали электропровод-

ность нефтяных коксов, подвергнутых термообработке до 1570°K . Для испытаний готовили узкую фракцию порошка ($0,4-0,5 \text{ мм}$). Электросопротивление измеряли под давлением 40 бар компенсационным методом.

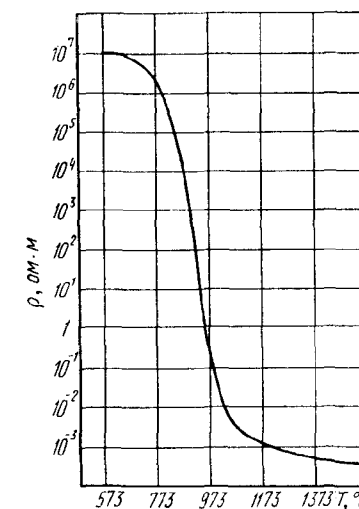


Рис. 86. Зависимость удельного электросопротивления крекингового кокса от температуры обработки

На рис. 86 показана зависимость электрического сопротивления порошка крекингового кокса Грозненского НПЗ от температуры обработки. Изменения проведены при комнатной температуре.

Во всем интервале температур обработки наблюдается уменьшение величины удельного сопротивления. На рисунке ярко выделяются три области: от 300 до 673°K сопротивление почти не изменяется и равно сопротивлению сырого кокса ($1,2 \cdot 10^7 \text{ ом}\cdot\text{м}$), от 673 до 1073°K — область наиболее

резкого изменения и, наконец, от 1073 до 1573° К величина удельного сопротивления слабо уменьшается, переходя в дальнейшем в так называемое «плато» ($6,6 \cdot 10^{-4}$ ом·м), отмечаемое рядом исследователей [10, 14, 15, 79]. Последнее простирается, как видно из рис. 87 [79], до температур 2273—2373° К, а затем наблюдается вторичный

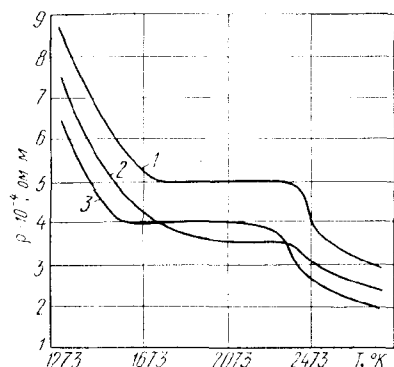


Рис. 87. Удельное электросопротивление порошкообразного кокса:

1 — из смол пиролиза; 2 — из гудрона сернистой ромашкинской нефти; 3 — из крекинг-остатка грозненских нефтей

интенсивный спад электрического сопротивления углеродистых порошков, обусловленный возникновением трехмерной структуры графита.

Аналогичные результаты приводятся в работах Касаточкина с сотрудниками [18, 19], Мрозовского [10] и др. [72, 77].

Монолиты. В настоящее время пока нет технических возможностей расплавлять углеродистые материалы и отливать углеродистые изделия в формы. Последние готовят из пластичной углеродистой массы (смесь наполнителя

со связующим), которой пресованием придают нужную форму. Полученные зеленые заготовки обрабатывают термически (см. гл. III).

Многочисленные экспериментальные исследования показали, что изменение электрического сопротивления заготовок в зависимости от температуры обработки подчиняется в основном тем же закономерностям, что и сопротивление порошков [5, 14, 15, 74, 77]. Однако известно, что формирование структуры в процессе графитации порошкообразных и монолитных тел протекает по-разному. По Мрозовскому [74], например, диспергирование кусков кокса перед термической обработкой снимает часть внутренних напряжений, в то время как они, по его мнению, благоприятно влияют на увеличение степени графитации при термообработке. Диспергированный после графитации порошок имел более совершенную структуру и меньшее электросопротивление, чем порошок с такой же величиной зерна (~ 1 мкм), но раздробленный перед графитацией [74].

Очевидно, что величина электросопротивления монолитных тел значительно меньше, чем порошкообразных. Спрессованные монолиты можно уподобить порошкообразным телам, находящимся под давлением. Сравнивая электрические сопротивления этих двух тел, Мрозовский оценил давление, под которым находится наполнитель в зеленых заготовках. Оно составляет $(138 - 689) \times 10^{-4}$ бар. Внутренние напря-

жения в заготовках, обожженных при 773, 873 и 973° К, составляют соответственно $1034 \cdot 10^{-3}$, $6204,6 \cdot 10^{-3}$ и $68,9$ бар [76].

На рис. 88 показана зависимость электрического сопротивления монолитов от температуры обработки¹. Образцы были спрессованы продавливанием через мундштук масс, при-

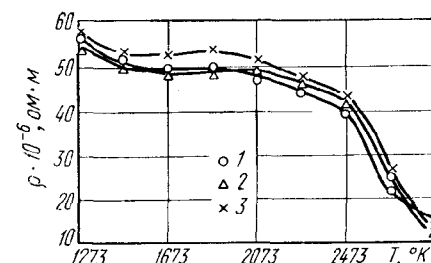


Рис. 88. Зависимость электросопротивления углеродистых тел от температуры графитации:

1 — пиролизный кокс; 2 — крекинговый кокс; 3 — лековый кокс

готовленных из различных наполнителей со связующим.

На рис. 88 видно, что электрическое сопротивление образцов из всех указанных материалов уменьшается с повышением температуры графитации. Но это уменьшение вплоть до температур 2300—2500° К остается незначительным. Процесс карбонизации, протекающий до температуры 1600—1700° К, сопровождается уменьшением сопротивления образцов. Начиная с 1700 и до 2400° К, электропроводность образцов остается почти без изменения. Правда, на предкристаллизационной стадии иногда наблюдается не-

¹ Шулепов С. В. Канд. диссертация. Челябинск, 1953.

которое возрастание электросопротивления. Дальнейшее повышение температуры графитации сопровождается резким падением электрического сопротивления образцов. У образцов, обработанных при 2873° К, сопротивление примерно в три раза меньше, чем у образцов, обработанных при 2473° К.

Интересное исследование провели Окада и Икегава [9]. Они изучили влияние предварительной прокали нефти кокса, употребляемого в качестве наполнителя, на электрическое сопротивление получаемых графитированных изделий. Нефтяной кокс был предварительно обработан при температурах 773 (рис. 89, 1), 1573 (2), 1973 (3) и 2673° К (4). Остальные операции приготовления образцов были одинаковые.

На рис. 89 представлены кривые, изображающие зависимость электрического сопротивления от температуры обработки указанных четырех серий образцов (измерения проведены при комнатных температурах).

Проведенные опыты наглядно показывают, какую роль играют образующиеся межзеренные связи в формировании общего электрического сопротивления углеграфитового тела. Известно, что необработанные коксы содержат большое количество водорода. Прокалка при температурах 1973 и 2673° К привела к дегидрогенизации материала и частичному снятию внутренних напряжений, что отрицательно сказалось на графитообразовании при повторной термической обработке, когда этот материал был ис-

пользован как наполнитель. Образовавшиеся при этом межзеренные потенциальные барьеры оказались мало прозрачными для носителей заряда.

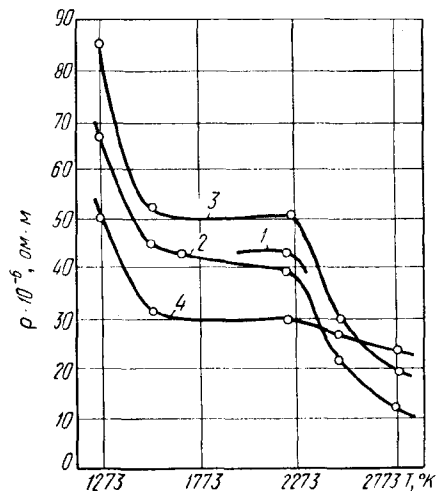


Рис. 89. Зависимость удельного сопротивления образцов от температуры их обработки, °К:

1 — 773; 2 — 1573; 3 — 1973; 4 — 2673

Из рисунка видно, что из четырех исследованных температур прокаливания наиболее эффективной является 1573° К (кривая 2).

4. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Температурные зависимости электропроводности углеграфитовых тел изучали Минц [80], Мрозовский [10], Боуман, Крамхансл и Миерс [70], автор с сотрудниками [53—57] и другие исследователи [22, 68, 77, 81—84]. Полученные экс-

периментальные результаты показывают, что температурный коэффициент электрического сопротивления графитовых тел меняет знак при повышении температуры тела с отрицательного на положительный, причем температура инверсии тем ниже, чем крупнее кристаллиты и совершеннее их структура.

Учитывая имеющиеся экспериментальные данные, Мрозовский [10] предложил схему, из которой видно, как меняется электрическое сопротивление углеродистых тел при их нагревании (рис. 90). Исследо-

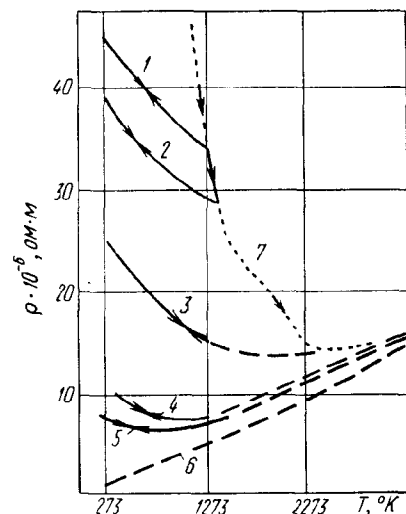


Рис. 90. Зависимость электросопротивления углеродистых тел от температуры

нию были подвергнуты образцы, приготовленные на основе нефтяного кокса. Они были обработаны при следующих температурах, °К: 1273 (1), 1373 (2), 2473 (3), 2873 (4), 3273 (5). Измерения электросопротивле-

ния проведены от комнатных температур до 1373° К. Сплошные линии на рис. 90 показывают интервал температур, в котором были проведены измерения.

Из рис. 90 видно, что угольные образцы 1 и 2 имеют отрицательные температурные коэффициенты сопротивления. В исследованном интервале температур не обнаружено инверсии знака температурного коэффициента у образца 3. По-видимому, для этого случая температура инверсии больше 1373° К и не была достигнута в опытах. Как и предполагалось, температурный коэффициент сопротивления образцов 4 и 5 меняет знак. Температура инверсии для образца 4 равна приблизительно 873° К, а для образца 5 — 673° К.

Пунктирные линии на рис. 90 схематически показывают предполагаемый ход кривых вне исследованной области температур. Линия 6 изображает предел, к которому стремятся кривые с увеличением степени графитации. Предполагая, что угольные образцы 1 и 2 постепенно нагреваются до высоких температур, можно получить дальнейший спад их электрического сопротивления. Так как при этом они графитируются, то температурный ход их электросопротивления будет сложнее. Такой предполагаемой кривой на рис. 90 является линия 7.

Температурные зависимости электросопротивления прессованных тел, приготовленных на основе различных коксов и обожженных в интервале темпера-

тур 573—1573° К, исследованы автором и Пекиным [56, 57]. Некоторые из полученных результатов графически изображены на рис. 91.

Электропроводность образцов, обработанных при температурах до 970° К, резко возрастает с увеличением темпера-

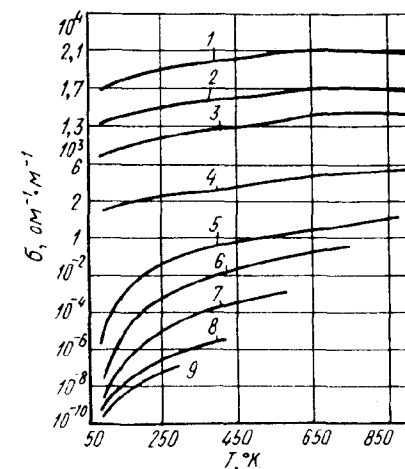


Рис. 91. Температурная зависимость электропроводности прессованных образцов из сырого крекингового кокса. Температура обработки, °К:

1 — 1570; 2 — 1370; 3 — 1170; 4 — 1070;
5 — 970; 6 — 870; 7 — 770; 8 — 670;
9 — сырой

туры измерения. Слабее увеличивается с ростом температуры электропроводность образцов, обработанных при 1170, 1370 и 1570° К. При высоких температурах у этих образцов наблюдается даже некоторое уменьшение электропроводности, обусловленное их окислением.

Зависимости электросопротивления углеграфитовых тел от температуры жидкого азота до 1100° К исследованы авто-

ром и Плечевым [53—55]. Изучению подвергали образцы, приготовленные на основе нефтяных коксов. Термическая обработка была проведена в интервале 1693—2723° К.

На рис. 92 показаны температурные зависимости электро-

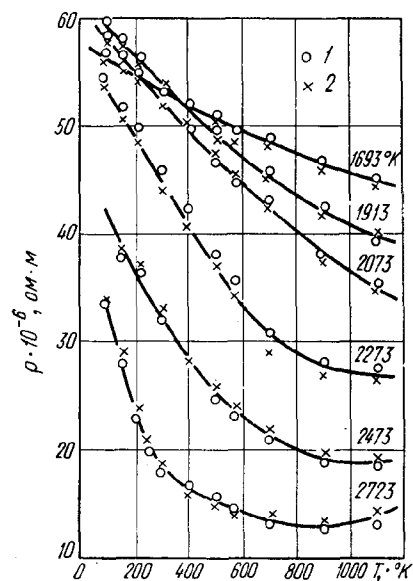


Рис. 92. Зависимость электропроводности углеродистых тел от температуры:

1 — крекинговый кокс; 2 — пиролизный кокс

сопротивления указанных образцов. Аналогичные данные получены Лутковым, Вяткиным и др. [22, 81]. Указанные авторы исследовали температурные зависимости $\rho(T)$ в интервале 373—3073° К.

Лутков [81] исследовал зависимость электропроводности высокоанизотропного графита от температуры. Полученные им экспериментальные результаты графически представлены на рис. 93 и 94.

Как и следовало ожидать, сопротивление вдоль оси a значительно меньше, чем в направлении оси c . Температурный коэффициент сопротивления в

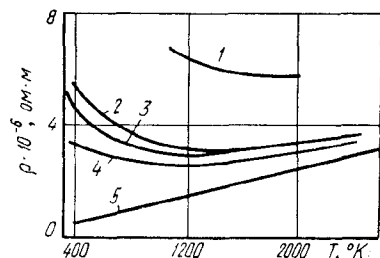


Рис. 93. Температурная зависимость удельного электропроводления ρ высокоанизотропного графита по оси a для различных температур обработки, °К:

1 — 2073; 2 — 2373; 3 — 2673; 4 — 2973; 5 — 3273

направлении оси a с повышением температуры меняет знак с отрицательного на положи-

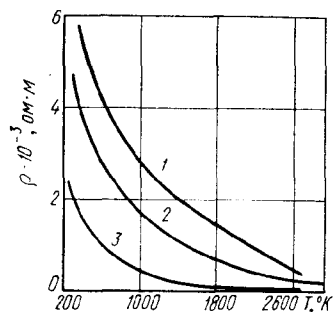


Рис. 94. Температурная зависимость удельного электропроводления ρ высокоанизотропного графита по оси c для различных температур обработки, °К:

1 — 2373; 2 — 2973; 3 — 3273

тельный. Только положительный коэффициент во всем изученном интервале температур имеет графит, полученный при 3273° К (кривая 5 на рис. 93).

Однако в направлении оси c инверсии знака температурного коэффициента электропроводления не обнаружено. Он остается отрицательным даже у графита, обработанного при 3273° К (рис. 94).

Таким образом, описанные выше экспериментальные результаты подтвердили в общих чертах справедливость схемы, изображенной на рис. 90.

Гриффит и Гейлей [84] изучили электропроводление углеродистых тел в области низких температур (ниже 4,2° К). Наполнителем для образцов служил техасский кокс, а связующим — пек. Приготовленную массу выдавливали через мундштук и обрабатывали при температурах от 1273 до 3273° К. Электрическое сопротивление углеродистых тел с понижением температуры до 4,2° К повышалось. Однако ниже 4,2° К изменение электропроводности углеродистых образцов имело свои особенности.

Графически изменение электрического сопротивления образцов при 4,2° К в зависимости от дальнейшего понижения температуры до 1,3° К показано на рис. 95. На этом рисунке не показаны кривые, полученные на образцах, обработанных при температурах 2473 и 3073° К. Обе эти кривые совпали соответственно с кривыми, полученными на образцах, обработанных при 2273 и 3273° К. Последняя из них имела слабый максимум вблизи 3° К. Слабый максимум обнаружен также при исследовании чистого промышленного графита

та Национальной угольной компании. Температура, соответствующая этому максимуму, равна 4,2° К или даже несколько выше. Заметим, что аналогичный ход $\rho(T)$ в окрестности 4,2° К описан ранее Рейнольдсом и др. [68].

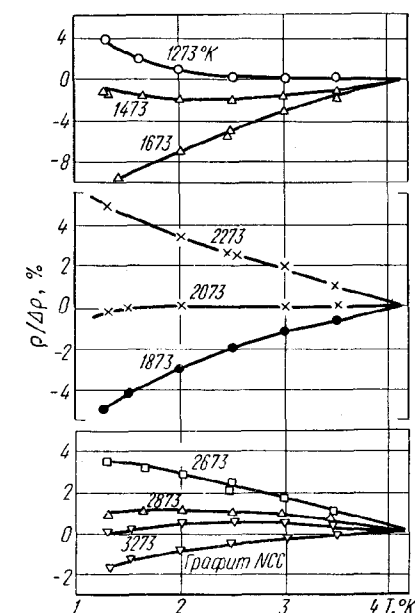


Рис. 95. Относительное изменение электропроводности углеродистых тел $\Delta\rho/\rho$ при понижении температуры до 1,3° К

Гриффит и Гейлей отмечают рост электрического сопротивления у образцов, обработанных при 1273 и 1473° К, при уменьшении температуры ниже 2° К.

Таким образом, изложенные экспериментальные результаты показывают, что вид зависимости $\rho(T)$ углеродистых тел определяется совершенством их структуры, в частности вели-

чиной и совершенством кристаллитов. Температура инверсии знака температурного коэффициента сопротивления (T_{\min}) тем ниже, чем больше величина кристаллитов. На рис. 96 графически в логарифмических координатах представлены данные из работы Кинчина [12]. По оси ординат откладывается температура, соответствующая ми-

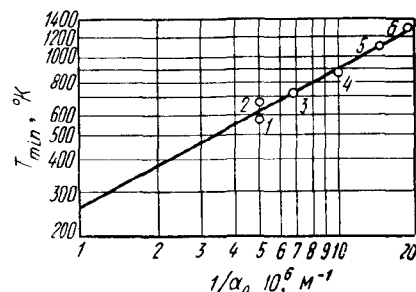


Рис. 96. Зависимость температуры инверсии от обратной величины диаметра слоя. Температура обработки, °К:
1, 2 — 3173; 3, 4 — 2873; 5 — 2573
6 — 2373

нимуму кривой $\rho(T)$, а по оси абсцисс — величина, обратная размеру кристаллитов $1/L_a$.

Полученная зависимость качественно подтверждает зонную схему, приведенную на рис. 84. Действительно, согласно Мрозовскому [6], kT_{\min} представляет собой энергетический зазор между валентной зоной и зоной проводимости, т. е. энергию активации (ΔE). Следовательно, ΔE будет уменьшаться по мере увеличения размеров кристаллитов. Зная величину последних, по графику рис. 96 можно определить энергию активации ΔE .

По наклону прямой установлено, что $T_{\min}^2 \approx 1/L_a$. Мейсн

[17, 85] предложил использовать эту связь для определения среднего размера кристаллитов в теле. Эмпирическая формула, на основании которой такие вычисления можно произвести, имеет вид

$$L_a = 1/aT_{\min}^2 \quad (\text{VIII-4})$$

где $a = 13 \text{ м}^{-1} \text{ град}^{-2}$.

Формула (VIII-4) представляет собой аналитическое выражение зависимости, изображенной на рис. 96. Сравнение значений L_a , определенных рентгенографическим методом, с значениями, полученными по уравнению (VIII-4), показало, что они согласуются [22].

Спрямление кривых рис. 92 в полулогарифмических координатах показывает, что электропроводность углеродистых тел можно представить аналитически:

$$\sigma = \sigma_1 \exp(-\Delta E_1/2kT) + \sigma_2 \exp(-\Delta E_2/2kT), \quad (\text{VIII-5})$$

где ΔE_1 и ΔE_2 — энергии активации электропроводности, соответствующие крутому и пологому участкам прямых $\ln \sigma = f(1/T)$. Очевидно, ΔE_1 относится к области высоких, а ΔE_2 — низких температур (см. рис. 92). Вычисленные значения приведены в табл. 39.

Из таблицы следует, что ΔE_1 уменьшается при увеличении температуры обработки. Такой характер изменения ΔE_1 позволяет, по-видимому, связать ее с шириной запрещенной зоны. Тогда данные табл. 39 будут согласовываться с уменьшением температуры инверсии при увеличении размера кристаллитов

Таблица 39

Энергия активации электропроводности углеродистых тел, эВ		
Температура обработки, °К	ΔE_1	ΔE_2
1693	0,20	0,001
1913	0,13	0,002
2073	0,09	0,002
2273	0,054	0,002
2473	0,04	0,003
2723	0,028	0,005

(см. рис. 96) и зонной схемой, изображенной на рис. 84.

Энергия активации ΔE_2 , вероятно, обусловлена межкристаллитными барьерами [55]. Она, в отличие от ΔE_1 , увеличивается по мере повышения температуры обработки углеродистого материала.

Известно, что обожженные углеродистые тела имеют очень несовершенную структуру (см. гл. II). Нарушения структуры являются ловушками пи-электронов, т. е. выполняют роль акцепторов. В результате этого валентная зона у таких тел оказывается незаполненной настолько, что становится возможной электронная проводимость.

Материалы, обработанные при более высоких температурах, имеют меньшее количество ловушек и степень заполнения увеличивается настолько, что становится возможной дырочная проводимость. Подвижность носителей тока в таких углеродистых телах, естественно, остается очень низкой, что и обуславливает их относительно высокое электри-

ческое сопротивление. Увеличение электропроводности углеродистых тел, полученных термообработкой ниже 2300° К, по мере повышения температуры связано, по-видимому, с уменьшением межкристаллитного сопротивления.

В графитированных материалах не только увеличивается степень заполнения валентной зоны, но и уменьшается разрыв между ее верхней границей и нижней границей зоны проводимости. Это создает благоприятные условия для активации электронов из валентной зоны в зону проводимости уже при низких температурах. Возникновение и совершенствование структуры графита сопровождается ростом подвижности носителей тока, что подтверждается расчетами, произведенными автором и Паншиным [52], Хренковой и Касаточкиным [19, 82]. Положительный температурный коэффициент электрического сопротивления графитовых тел обусловлен рассеянием носителей заряда на тепловых колебаниях кристаллической решетки.

С целью выяснения механизма проводимости карбонизованных материалов автор с сотрудниками [53] рассчитали эффективную подвижность носителей тока. Оказалось, что она меняется в зависимости от температуры обработки в широких пределах: $10^{-3} - 10^2 \text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек})$. Это свидетельствует о сложном переплетении механизмов проводимости в гомогенно графитирующихся материалах. В углеродистых телах, обработанных при отно-

нительно низких температурах (стадия обжига), по-видимому, преобладает перескоковый механизм проводимости. Для углеродистых тел, прошедших высокотемпературную обработку (стадия графитации), характерен зонный механизм.

5. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ УГЛЕГРАФИТОВЫХ ТЕЛ

Исследования изменений структуры и свойств твердых тел, происходящих под воздействием высокого давления, имеют теоретическое и практическое значение. Особый интерес представляет влияние давления на структуру и свойства углеграфитовых тел в связи с проблемой синтеза алмаза.

Верещагин с сотрудниками [87—92] исследовали влияние давления на температуру плавления, параметры кристаллической структуры, полиморфные превращения, энергетический спектр и гальваномагнитные свойства графита. Лихтер и Кечин [91] установили, что закон рассеяния носителей заряда в сжатом графите (10^4 бар) не меняется. Однако, как показано в другой работе [90], общее число носителей в графите при 10^4 бар увеличивается на 23%. При этом давлении увеличивается также на 3% время релаксации. Указанные изменения обуславливают снижение электрического сопротивления сжатого графита.

На рис. 97 приведена зависимость электросопротивления естественного графита от давления при трех температурах из-

мерения: 293 (1), 336 (2) и 355° К (3) [91]. Удельное электросопротивление исходного образца графита Завальевского месторождения составляло $6,7 \cdot 10^{-7}$ ом·м.

Исследования показали, что гистерезисные явления ослабевают при повышении температуры образца. Если при 293° К сопротивление образца увеличивалось при снятии нагрузки на 1%, то при 336° К увеличение сопротивления почти незаметно, а при 355° К прироста нет совсем. Учитывая результаты работы Верещагина и Кабалкиной [87] по сжимаемости графита вдоль гексагональной оси (см. гл. IV), по-видимому, можно утверждать, что удельное сопротивление графита уменьшается на 5—7% при давлении 10^4 бар (см. рис. 97).

Верещагин с сотрудниками [88] изучили влияние давления на температурную зависимость электросопротивления поликристаллического графита и получили семейство кривых, показанное на рис. 98. Исследованию подвергали спектрально чистый графит. Однако, если судить по удельному сопротивлению исходного образца (26×10^{-6} ом·м), то степень графитации его была малой. Следовательно, в температурном интервале 293—473° К образцы такого графита должны иметь отрицательный температурный коэффициент сопротивления. Температура инверсии у такого графита велика.

Авторы [88] отмечают, что линейные размеры образца, начиная с давления около $3 \times$

$\times 10^4$ бар, почти не меняются. Приведенные на рис. 98 значения сопротивления, вероятно, можно считать пропорциональными удельному электросопротивлению.

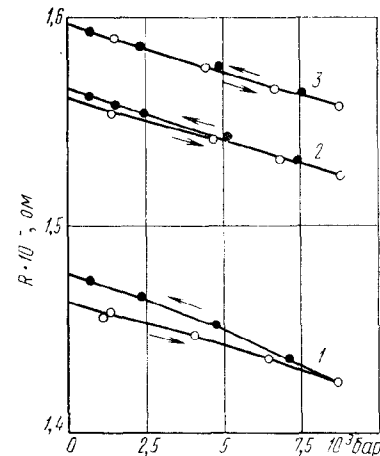


Рис. 97. Зависимость сопротивления естественного графита от давления

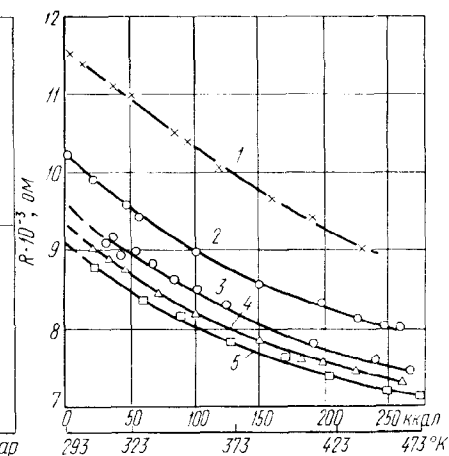


Рис. 98. Температурная зависимость электросопротивления графита при высоких давлениях, бар:
1 — $3 \cdot 10^4$; 2 — $8 \cdot 10^4$; 3 — $14 \cdot 10^4$;
4 — $20 \cdot 10^4$; 5 — $25 \cdot 10^4$

Ход и расположение кривых на рис. 98 показывают, что сопротивление поликристаллического графита уменьшается при повышении температуры до 473° К и при повышении давле-

ние температуры инверсии. С этой целью необходимо расширить исследуемый интервал в сторону более высоких температур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Веселовский В. С. Углерод. Алмазы, графиты и угли и методология их исследования. ОНТИ НКТяжпром, 1936.
2. Strauß R. Chemiker-Zeitung, 1936, № 65, S. 661.
3. Schulze A. Chemiker-Zeitung, 1936, № 54, S. 545.
4. Минц Б. В. Цветные металлы, 1939, № 12, с. 92.
5. Веселовский В. С. Технология искусственного графита. М.—Л. Госгеолгиздат, 1940.
6. Mrozowski S. Phys. Rev., 1950, v. 77, p. 838.
7. Mizushima S., Okada J. Phys. Rev., 1951, v. 82, p. 94.
8. Mizushima S. Phys. Rev., 1952, v. 86, № 6, p. 1040.
9. Okada J., Ikegawa T. J. Appl. Phys., 1952, v. 23, № 11, p. 1282.
10. Mrozowski S. Phys. Rev., 1952, v. 85, № 4, p. 609.
11. Hirabayashi H., Toyoda H. J. Phys. Soc. Japan, 1952, v. 7, p. 337.

12. Kinchin G. H. Proc. Roy. Soc., 1953, v. 217, № 1128, p. 9.
13. Pinnick H. T. Proc. 1st and 2nd Conf. on Carbon, 1956, p. 3.
14. Кунин Н. Ф., Шулепов С. В. ДАН СССР, 1955, т. 104, № 3, с. 401.
15. Loebner E. E. Phys. Rev., 1956, v. 102, № 1, p. 46.
16. Smith E. A. Nucl. Engineering, 1956, v. 1, № 3, p. 125.
17. Mason I. B. Industr. Carbon a. Graphite, L. 1958, p. 60.
18. Касаточкин В. И., Каверов А. Т. ДАН СССР, 1958, т. 120, № 5, с. 1007.
19. Хренкова Т. М., Касаточкин В. И. Изв. АН СССР. Энергетика и транспорт, 1963, № 1, с. 85.
20. Фиалков А. С. Формирование структуры и свойств углеродистых материалов. Изд-во «Металлургия», 1965.
21. Ryschke witsch E. Graphit. Leipzig, 1926.
22. Лутков А. И. и др. В сб. «Конструкционные материалы на основе графита», вып. 2. Изд-во «Металлургия», 1966, с. 88.
23. Klein C. A., Holland M. G. Phys. Rev., 1964, v. 136, № 2A, p. 575.
24. Holland M. G. a. o. J. Phys. a. Chem. Solids, 1966, v. 27, № 5, p. 903.
25. Иоффе А. Ф. Физика полупроводников. М.—Л. Изд-во АН СССР, 1957.
26. Буш Г., Винклер У. Определение характеристических параметров полупроводников. ИЛ, 1959.
27. Wallace P. R. Phys. Rev., 1947, v. 71, № 9, p. 622.
28. Coulson C. A. Nature, 1947, v. 159, p. 265.
29. Mrozowski S. Phys. Rev., 1953, v. 92, № 5, p. 1320.
30. Mrozowski S., Chaberski A. Phys. Rev., 1956, v. 104, p. 74.
31. Haering R. R., Mrozowski S. Progr. Semiconductors. L., 1960, v. 5, p. 273.
32. Slonczewski J. C., Weiss P. R. Phys. Rev., 1958, v. 109, № 2, p. 272.
33. Carter J. L., Krumhansl J. A. J. Chem. Phys., 1953, v. 21, № 12, p. 2238.
34. Ariyama K., Mase S. Progr. Theoret. Phys., 1954, v. 12, № 2, p. 244.
35. Johnston D. F. Proc. Roy. Soc., 1955, v. A227, № 1170, p. 349.
36. Lomer W. M. Proc. Roy. Soc., 1955, v. A227, № 1170, p. 330.
37. Hove J. E. Phys. Rev., 1955, v. 97, № 6, p. 1717.
38. Johnston D. F. Proc. Roy. Soc., 1956, v. A237, № 1208, p. 48.
39. Yamazaki M. J. Chem. Phys., 1957, v. 26, № 4, p. 930.
40. Haering R. R. Canad. J. Phys., 1958, v. 36, № 3, p. 352.
41. Corbato F. J. Proc. 3rd Conf. Carbon, 1959, p. 173.
42. McClure J. W. Proc. 3rd Conf. Carbon, 1959, p. 179.
43. Soule D. E., McClure J. W. J. Phys. a. Chem. Solids, 1959, v. 8, p. 29.
44. Peacock T. E. J. Chim. Phys. et Phys. — chim. biol., 1960, v. 57, № 10, p. 844.
45. Peacock T. E., Proc. Phys. Soc., 1961, v. 77, № 6, p. 1214.
46. Halpern V. J. Phys. a. Chem. Solids, 1963, v. 24, № 12, p. 1495.
47. McClure J. W. IBM J. Res. a. Developm., 1964, v. 8, № 3, p. 255.
48. Dresselhaus M. S., Mavroides J. G. IBM J. Res. a. Developm., 1964, v. 8, № 3, p. 262.
49. Klein C. A. Phys. Semiconduct. Paris, 1964, p. 1173.
50. Fukuda Y. J. Phys. Soc. of Japan, 1965, v. 20, № 3, p. 353.
51. Dresselhaus M. S., Mavroides J. G. Carbon, 1966, v. 3, № 4, p. 465.
52. Шулепов С. В., Паншин М. И. Изв. вузов, физика, 1962, № 2, с. 34.
53. Плечев В. Н. и др. Химия твердого топлива, 1970, № 2, с. 121.
54. Плечев В. Н., Шулепов С. В. Изв. вузов, физика, 1965, № 5, с. 90.
55. Плечев В. Н., Шулепов С. В. В сб. «Физические свойства и структура некоторых органических и неорганических веществ». Челябинск. Изд. Челябинского пединститута, 1966, с. 46.
56. Пекин П. В., Шулепов С. В. Цветные металлы, 1966, № 10, с. 56.
57. Пекин П. В., Шулепов С. В. В сб. «Вопросы физики твердого тела». Челябинск. Изд. Челябинского пединститута, 1966, с. 75.
58. Dutta A. K. Phys. Rev., 1953, v. 90, № 2, p. 187.
59. Ubbelohde A. R. Proc. Fifth Conf. on Carbon, 1963, v. 2.
60. Primak W., Fuchs L. Phys. Rev., 1952, v. 86, № 4, p. 651.
61. Ubbelohde A. R. a. o. Nature, 1959, v. 183, № 4659, p. 454.
62. Blackman L. C. F. a. o. Proc. Roy. Soc., 1960, v. A256, № 1284, p. 15.
63. Ganguli N., Krishnan K. S. Nature, 1939, № 144, p. 667.
64. Primak W., Fuchs L. Phys. Rev., 1954, v. 95, № 1, p. 22.
65. Primak W. Phys. Rev., 1956, v. 103, № 3, p. 544.
66. Slack G. A. Phys. Rev., 1962, v. 127, № 3, p. 694.
67. Dutta A. K. Chowdhury A. Indian J. Phys., 1954, v. 28, № 7, p. 312.
68. Reynolds J. M. a. o. Phys. Rev., 1953, v. 91, № 5, p. 1152.
69. Soule D. E. Phys. Rev., 1958, v. 112, p. 698.
70. Bowman J. C. a. o. Industr. Carbon a. Graphite, L., 1958, p. 52.
71. Поспелов Ю. А. ФТТ, 1964, т. 6, № 5, с. 1525.
72. Arndt K., Pollack A. Z. f. anorg. u. all. Chemie, 1931, Bd 201, № 1—4, S. 81.
73. Гальперин Б. С. ЖТФ, 1953, т. 23, № 6, с. 1001.
74. Mrozowski S. Industr. Carbon a. Graphite, L., 1958, p. 7.
75. Mrozowski S. a. o. Proc. Third Conf. on Carbon, 1957, p. 211.
76. Walker P. L., Rusinko F. Fuel, 1957, v. 36, № 1, p. 43.
77. Hauser O. Z. Physik Chem., 1959, Bd 210, № 3—4, S. 151.
78. Сюняев З. И. и др. Химия и технология топлив и масел, 1965, № 4, с. 35.
79. Красюков А. Ф. Нефтяной кокс. Изд-во «Химия», 1966.
80. Минц Б. В. Цветные металлы, 1940, № 12, с. 65.
81. Лутков А. И. В сб. «Конструкционные материалы на основе графита», вып. 4. Изд-во «Металлургия», 1969, с. 67.
82. Сб. «Структурная химия углерода и углей». Изд-во «Наука», 1969, с. 98, 88.
83. Лутков А. И. и др. Химия твердого топлива, 1970, № 1, с. 132.
84. Griffith O. K., Gayley R. I. Carbon, 1966, v. 3, № 4, p. 541.
85. Mason I. B. Proc. Fourth Conf. on Carbon, 1960, p. 60.
86. Marchand A. C. r. Acad. Sci., 1963, v. 256, № 14, p. 3070.
87. Кабалкина С. С., Верещагин Л. Ф. ДАН СССР, 1960, т. 131, № 2, с. 300.
88. Семерчан А. А. и др. ДАН СССР, 1962, т. 146, № 4, с. 803.
89. Фатеева Н. С. и др. ДАН СССР, 1963, т. 152, № 2, с. 317.
90. Архипов Р. Г. и др. ЖЭТФ, 1963, т. 44, № 6, с. 1964.
91. Ляхтер А. И., Кечин В. В. ФТТ, 1963, т. 5, № 11, с. 3067.
92. Верещагин Л. Ф. и др. ДАН СССР, 1965, т. 162, № 5, с. 1027.

Термоэлектрические свойства углеграфитовых материалов

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время значительно возрос интерес к термоэлектрическим явлениям в углеграфитовых материалах. Автор впервые в 1950 г. применил метод термо-э. д. с. для исследования процессов графитообразования в углеродистых материалах, подвергаемых термообработке. Позднее термоэлектрические свойства разнообразных углеродистых тел изучали Лобнер, Плечев, Пекин, Касаточкин с сотрудниками и др. Полученная при этом обширная информация по термоэлектрическим явлениям позволила расширить и углубить представления о процессах графитообразования и природе проводимости в углеграфитовых телах.

Не описывая подробно термоэлектрические явления и установленные для них общие закономерности, перечислим кратко лишь основные факты.

Термоэлектрический ток возникает в замкнутой цепи, состоящей из разнородных проводников, в том случае, если места их соединений находятся при разной температуре. Участки замкнутой цепи считаются разнородными и в том случае, если они находятся в различных физических состояниях, хотя химический состав их может быть одинаков. В связи с этим термоэлектрический метод часто используют при изучении фи-

зических состояний металлов и полупроводников. Наиболее глубокие и разносторонние исследования в этом направлении проведены Куниным и его сотрудниками [1—7].

Обычно полученные экспериментально значения дифференциальной термо-э. д. с. используют для вычисления абсолютной термосилы. Пересчет производится на основании соотношений Томсона [8, 9]. В исключительных случаях, когда дифференциальная термо-э. д. с. изучаемого тела велика по сравнению с абсолютной термосилой металла (по отношению к которому измеряется дифференциальная термо-э. д. с.), измеренная дифференциальная термо-э. д. с. приравнивается к абсолютной [10, 11]. Пренебрежение абсолютной термо-э. д. с. металла при нахождении абсолютной термо-э. д. с. углеграфитовых тел, как правило, недопустимо.

2. ТЕРМОЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА МОНОКРИСТАЛЛОВ ГРАФИТА

Коэффициент термо-э. д. с. α является несимметричным тензором второго ранга [12]. Для нахождения его компонентов необходимо измерить термо-э. д. с. в разных направлениях кристалла. Однако такие измерения на монокристаллах графита затруднены из-за от-

сутствия крупных и достаточно совершенных монокристаллов. Тем не менее попытки измерить термо-э. д. с. в направлении осей a и c кристаллов графита предпринимались неоднократно. Такие работы были проведены Уббелодом и другими исследователями [13—16].

Уббелодом и Орт [13] исследовали образцы длиной 15 мм и сечением 3 мм², вырезанные из куска совершенного по своей структуре графита. Последний имел, однако, большое количество примесей. Термо-э. д. с. измерялась по отношению к меди в направлении осей a и c . Найденные значения были соответственно равны +11 и +30 мкв/град.

В работах [14—16] изучалось влияние нарушений структуры кристаллов графита и различных примесей на термо-э. д. с., причем величина электрического сопротивления образцов графита характеризовала разупорядоченность структуры кристаллов.

На рис. 99 приведена эмпирическая зависимость между термо-э. д. с. и электрическим сопротивлением образцов [14]. Измерения в направлении оси a проведены на образцах из пиролитического графита 1 и 2, цейлонского графита 3, плотного графита 4. Измерения в направлении оси c проведены на образцах из пиролитического графита 5 и 6.

Полученные результаты показывают, что термо-э. д. с. имеет разный знак: положительный в направлении оси c и отрицательный в направлении оси a .

Примеси в кристаллах графита по-разному влияют на величину и знак термо-э. д. с. Кристаллические соединения графита с донорными примесями, как и следовало ожидать, обладают термо-э. д. с. отрицательного знака. Акцепторные примеси, наоборот, обуславливают положительный знак термо-э. д. с. (табл. 40) [14].

Таблица 40

Термо-э. д. с. кристаллов графита и его кристаллических соединений при комнатной температуре (мкв/град)

Направление по оси	Донорные соединения		Кристаллы графита	Акцепторные соединения	
	C ₁₇ K	C ₁₀₀₀ K		C ₂₂₀ Br	C ₆₀ Br
a	-24,4	-10	-5	+37	+25,5
c	-22,5	-11	+6	+54	+29

Несколько отличные значения термо-э. д. с. в направлении осей a и c кристалла графита приведены в работе [15]. Они равны соответственно -9 и +6 мкв/град. Авторы считают, что эти значения, вероятно, близки к значениям термо-э. д. с. идеальных монокристаллов графита.

Тейлор и Вильсон [17] исследовали температурную зависимость термо-э. д. с. в области низких температур у образцов поликристаллического графита с заданной при прессовании текстурой.

На рис. 100 изображены температурные зависимости абсолютной термо-э. д. с. для трех графитированных образцов (1, 3 и 4). Наполнителями при их

изготовлении служили соответственно кокс, естественный графит и ламповая сажа. В качестве связующего использовали каменноугольный пек.

Оси образцов 1 и 3 были перпендикулярны направлению

образцов 1 и 3 — отрицательный, а знак термо-э. д. с. образца 4 — положительный. Это различие в знаках термо-э. д. с. образцов текстурованного поликристаллического графита коррелирует с результатами,

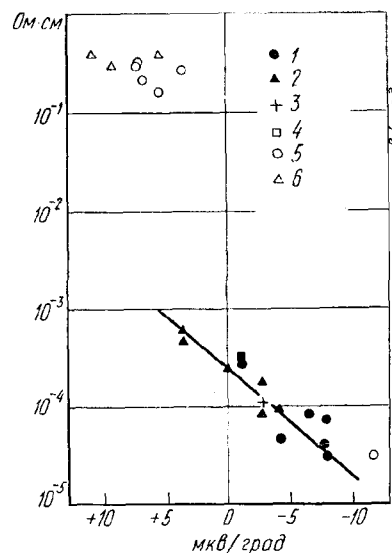


Рис. 99. Эмпирическая зависимость между удельным электросопротивлением графитовых образцов и термоэ. д. с.

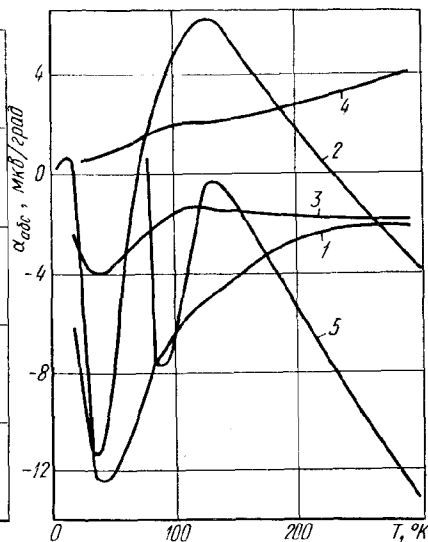


Рис. 100. Температурная зависимость абсолютной термоэ. д. с. графита

преимущественной ориентации гексагональных осей кристаллов. Ось образца 4 была параллельна названному направлению.

Полученные кривые имеют сложный вид. Понижение температуры образцов приводит к падению их термо-э. д. с. Кривые, соответствующие образцам 1 и 3, имеют минимум термо-э. д. с. при температуре около 40° К. Во всем исследованном интервале температур (20—300° К) знак термо-э. д. с.

полученными при исследовании монокристаллов графита (см. табл. 40).

В исследованном температурном интервале образцы 1, 3 и 4 имели отрицательный температурный коэффициент сопротивления. При 20° К их сопротивление было равно приблизительно 16, 13,5 и 75,5 (10^{-6} ом·м). Оно снижалось соответственно до значений 7,5, 9,5 и 55 при 300° К.

Интересно отметить, что у всех исследованных образцов

знак коэффициентов Холла, измеренных при комнатной температуре, был отрицательным, т. е. знаки термо-э. д. с. и коэффициента Холла у образца 4 не совпадали. Значения коэффициентов Холла образцов 1, 3 и 4 в абсолютных единицах были соответственно равны —0,66, —0,59, —0,37.

В работе [18] описаны результаты изучения термо-э. д. с. монокристаллического графита в направлении оси *a* при низких температурах (7—300° К). Температурная зависимость абсолютной термо-э. д. с. имеет острый отрицательный минимум при 35° К и положительный максимум, приходящийся на 120° К (кривая 2 на рис. 100). Дальнейшее повышение температуры приводит к смене знака термо-э. д. с. с плюса на минус при 235° К.

Минимум термо-э. д. с. авторы [18] связывают с увлечением электронов фононами. Они считают, что абсолютную термо-э. д. с. графита в направлении оси *a* при низких температурах можно разделить на две составляющие. Одна из них имеет глубокий минимум и обусловлена фононным увлечением электронов. Однако выше 35° К она возрастает и подчиняется T^2 -закону. Вторая диффузная составляющая при низких температурах имеет положительные значения и вначале возрастает с повышением температуры.

Ранее Блэкман и др. [16] изучали температурную зависимость термо-э. д. с. пиролического графита в направле-

нии оси *a* при низких температурах. Минимум термо-э. д. с. по их данным приходился на 90° К, а максимум — на 120° К (кривая 5 на рис. 100).

3. ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМО-Э. Д. С. ПРЕССОВАННЫХ УГЛЕРОДИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ИХ ОБРАБОТКИ

Учитывая высокую чувствительность термоэлектрического метода [1], автор по предложению проф. Н. Ф. Кунина впервые применил этот метод для исследования процессов графитации. Изучению подвергали порошкообразные углеродистые материалы и прессованные монокристаллические образцы, обработанные в широком температурном интервале, а также промышленные обожженные и графитированные изделия.

На рис. 101 приведена зависимость термо-э. д. с. прессованных образцов, приготовленных на основе пиролизного 1, крекингового 2 и лекового 3 коксов, от температуры обработки. Измерения проведены при комнатной температуре по отношению к меди. Абсолютная термо-э. д. с. меди при комнатной температуре равна приблизительно 2 мкВ/град. Следовательно, чтобы получить абсолютную термо-э. д. с. представленных на рисунке углеродистых материалов, надо ось абсцисс перенести вниз на эту величину.

Из рисунка следует, что термо-э. д. с. в интервале температур 1273—1673° уменьшается.

Специфические особенности исследованных углеродистых материалов проявляются в том, что эти материалы дают с медью термо-э. д. с. разного знака. Для всех образцов из пиролизного нефтяного кокса, обработанных при температурах 1273—1673° К, медь была от-

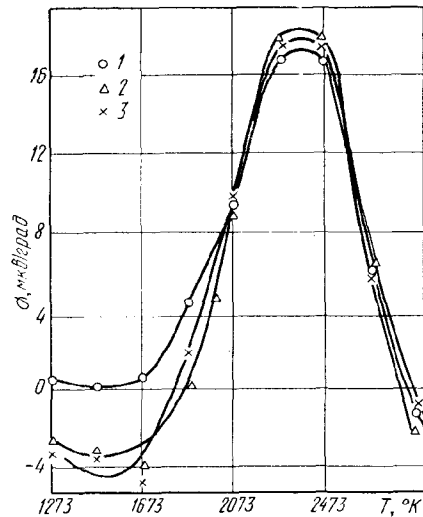


Рис. 101. Зависимость термо-э. д. с. прессованных образцов от температуры обработки

рицательной, так как ток в горячем спае протекал от меди к образцу. Для образцов из крекингового нефтяного и пекового коксов, обработанных в этом же интервале температур, медь была положительной. Несмотря на эти различия, связанные с природой углей, исследованным материалам присуща общая закономерность: термическая обработка образцов в указанном интервале температур приводит к уменьшению термо-э. д. с. образцов.

Дальнейшее повышение температуры обработки приводит к увеличению термо-э. д. с. образцов. Термо-э. д. с. увеличивается вплоть до температур 2300—2400° К. Кривые показывают, что наибольшее изменение термо-э. д. с. в интервале температур 1700—2400° К претерпевает у образцов из пекового кокса, а наименьшее у пиролизного кокса. Последний как бы более инертен, чем два других кокса. Слагающие углеродные сетки и нерегулярная часть углеродистого вещества, вероятно, связаны у него прочнее между собой, чем у пекового и крекингового коксов.

В интервале температур 1700—1900° К термо-э. д. с. образцов из крекингового и пекового коксов меняет знак. Среди образцов из крекингового кокса встречались такие, термо-э. д. с. которых была равна нулю (по отношению к меди). Начиная с 2400° К термо-э. д. с. образцов уменьшается. Скорость падения термо-э. д. с. с увеличением температуры графитации еще более значительна, чем скорость увеличения термо-э. д. с. в интервале температур 1700—2400° К.

У исследованных материалов термо-э. д. с. падает настолько, что образцы, обработанные при 2873° К, показывают термо-э. д. с. другого знака. Они теперь были отрицательными по отношению к меди. Аналогичные данные получены Лобнером, Мрозовским и др. [20—23], Касаточкиным и Каверовым [24], Плечевым [19].

Термо-э. д. с. графитированных заводских электродов

по отношению к меди также является отрицательной, но величина ее несколько больше. Экспериментальные результаты приведены ниже:

Диаметр электрода, мм				
100	200	250	300	400
Термо-э. д. с., мкв/град				
-1,58	-1,78	-1,78	-2,21	-2,04

теле также изменяется (см. гл. VIII).

Учитывая связи коэффициента термо-э. д. с. с названными параметрами и используя экспериментальные данные, полученные при исследовании электропроводности, эффектов Холла и Нернста—Эттингсгаузена, автор с сотрудниками рассчи-

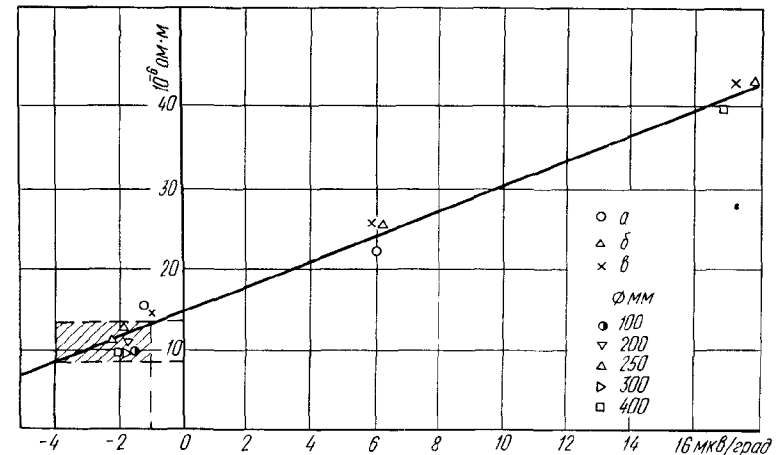


Рис. 102. Эмпирическая зависимость электросопротивления графитированных тел от термо-э. д. с.

Обнаруженная своеобразная зависимость термо-э. д. с. углеродистых тел от температуры их обработки обусловлена изменением в процессе графитации параметров, характеризующих явления переноса. Превращение несовершенной структуры коксов в структуру графита при высоких температурах, естественно, сопровождается изменением концентраций носителей тока (электронов и дырок), их подвижностей. Структура энергетических зон в углеродистом

тали характеристические параметры углеграфитовых тел и тем самым объяснили в основном наблюдаемые зависимости [19, 25—31]. В этом направлении большая работа проведена Касаточкиным с сотрудниками [24, 32—34], Мрозовским и др. [15, 16, 22, 23].

Сравнение падения термо-э. д. с. на стадии собственно графитации с уменьшением электрического сопротивления графитируемых углеродистых тел показывает, что между эти-

ми характеристиками существует определенная связь. На рис. 102 приведена эмпирическая зависимость, связывающая электрическое сопротивление углеродистых тел с их термо-э. д. с. (относительно меди). Легко заметить, что указанная зависимость справедлива для прессованных тел, прошедших термическую обработку при температурах не ниже 2473° К. Высокотемпературная графитация приводит к падению электро-сопротивления и термо-э. д. с. углеродистых тел.

Аналитически изображенная зависимость выражается уравнением

$$\rho = A + B\alpha, \quad (IX-1)$$

где $A = 14,4 \cdot 10^{-6} \text{ ом} \cdot \text{м};$
 $B = 1,55 \text{ ом} \cdot \text{м} \cdot \text{град}/\text{в}.$

Сопоставление значений электро-сопротивления и термо-э. д. с. промышленных графитированных электродов разных диаметров показывает, что во всех исследованных случаях точки лежат в заштрихованной области. Границы этой области по электро-сопротивлению соответствуют ГОСТ 4426—62.

Предельным значениям сопротивления сопоставлены предельно допустимые значения термо-э. д. с. Нижняя граница ее соответствует $-4 \text{ мкВ}/\text{град},$ а верхняя — приблизительно $-1 \text{ мкВ}/\text{град}.$

Таким образом, измеряя термо-э. д. с. графитированных изделий, по приведенному на рис. 102 графику или аналитически по формуле (IX-1) можно оценить их электрическое сопротивление.

4. ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ЗЕРНА И МЕХАНИЧЕСКОГО РАЗМОЛА НА ТЕРМО-Э. Д. С. УГЛЕГРАФИТОВЫХ ПОРОШКОВ

Зависимость термо-э. д. с. (α) от температуры обработки изучалась автором на кусковых [28], а также на порошкообразных углеродистых материалах [6, 29, 35]. Установле-

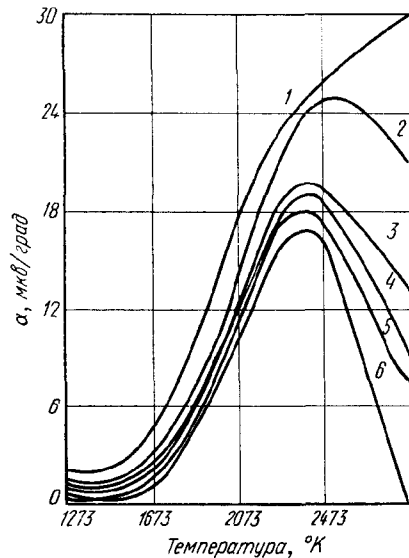


Рис. 103. Зависимость термо-э. д. с. порошков пиролизного кокса различного гранулометрического состава, мм, от температуры обработки:

1 — 0—0,075; 2 — 0—0,15; 3 — 0—0,12; 4 — 0,12—0,15; 5 — 0,15—1,00; 6 — монолит

но, что термо-э. д. с. углеродистых порошков, подвергнутых графитированию, подчиняется в общем тем же закономерностям, что и термо-э. д. с. монолитных тел. Однако на величину термо-э. д. с. оказывает влияние размер зерна порошка. Это влияние легко проследить по рис. 103, где показано изме-

нение термо-э. д. с. порошка пиролизного нефтяного кокса в процессе термообработки вплоть до температур графитации (относительно меди). Аналогичные семейства кривых получены при исследовании порошков крекинговых нефтяных и пекового коксов.

Нижняя кривая изображенного на рисунке семейства относится к прессованному монолиту, а верхняя — к порошку с величиной зерна менее 0,075 мм. Этот порошок приготовлен диспергированием более крупных зерен.

Диспергирование материала ведет к повышению его термо-э. д. с. Оказалось, что при одинаковой величине зерна порошки, приготовленные механическим размолем, всегда дают большую величину термо-э. д. с., чем порошки, полученные непосредственно из термообработанной смеси путем рассева. Особенно эффективен в этом отношении растирающий размол.

Из рис. 103 отчетливо видно, что на зависимость α от температуры обработки накладывается влияние размера зерна порошков. Порошки с меньшей величиной зерна показывают большую термо-э. д. с., чем порошки крупных фракций. Особенно это заметно на двух верхних кривых, полученных при исследовании порошков, приготовленных механическим размолем других более крупных фракций.

Степень диспергирования не оказывает значительного влияния на термо-э. д. с. углеродистых порошков, если терми-

ческая обработка последних была проведена при низких температурах. Чем выше температура графитации порошка, тем значительнее эффект диспергирования [30, с. 35].

На рис. 104 приведены зависимости α порошков крекингового кокса, обработанных при различных температурах, от

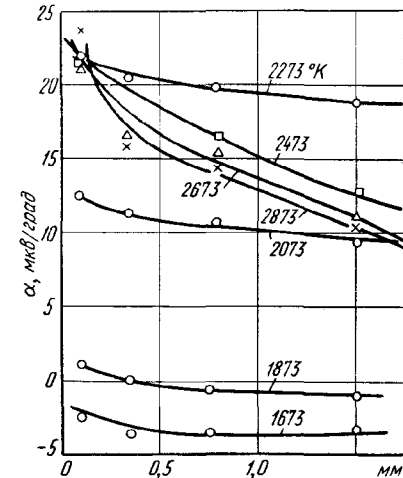


Рис. 104. Зависимость термо-э. д. с. порошков крекингового кокса от среднего размера частиц

размера частиц. Аналогичные зависимости получены для порошков пиролизного нефтяного и пекового коксов.

Описываемый эффект возрастания термо-э. д. с. при диспергировании графитированных порошков здесь проявляется очень ярко, в то время как диспергирование порошков, обработанных ниже 2300° К почти не приводит к росту α .

Касаточкин, Каверов и Хренкова изучали зависимость α от температуры обработки порошкообразных нефтяных [24] и

пекового [33] коксов. Исследованию подвергали также канальную и термическую сажи [24]. Результаты представлены графически на рис. 105. Кривые 1 и 2 относятся к пиролизному и крекинговому коксам; а 3—5 соответственно к пековому коксу и сажам. Приведен-

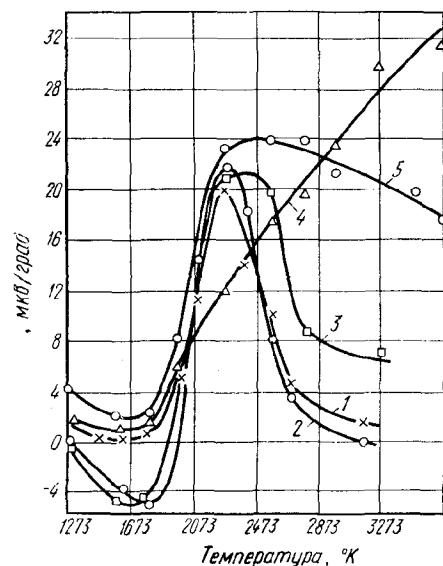


Рис. 105. Зависимость термо-э. д. с. порошкообразных углеродистых материалов от температуры обработки

ные результаты полностью согласуются с данными автора¹. В работе [24] падение термо-э. д. с. нефтяных коксов на стадии гомогенной графитации сопоставляется с уменьшением межслоевого расстояния. Из рис. 106 следует, что уменьшение межслоевого расстояния, свидетельствующее о возникно-

¹ Шулепов С. В. Канд. диссертация. Челябинск, 1953.

вении и формировании структуры графита, сопровождается закономерным спадом термо-э. д. с.

В заключение отметим, что термо-э. д. с. порошков с резко анизотропными частицами будет зависеть от микроструктуры и направления их преимущественной ориентации [28]. Автор исследовал ориентирующее действие электрического

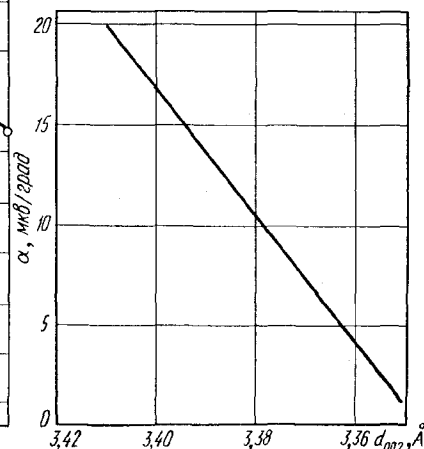


Рис. 106. Зависимость термо-э. д. с. нефтяного кокса от межслоевого расстояния d_{002} в процессе гомогенной графитации (2273—3073° К)

и магнитного полей на чешуйки естественного графита. Установлено, что они ориентируются вдоль направления поля. Обнаружено, что термо-э. д. с. свободно насыпанного порошка естественного графита после включения вдоль образца электрического поля уменьшается на 30—35%. Уменьшается и электросопротивление порошкообразного образца. Однако после пробоя термо-э. д. с.

уменьшается почти в 2 раза, а электросопротивление — в 3—3,5 раза.

Льюис, Орт и Уббелодэ [36] обнаружили также аналогичные эффекты при исследовании слабо сжатых графитовых порошков после искрового разряда. Они считают, что указанные эффекты обусловлены точечными сплавлениями графитовых зерен в местах контактов при искровом разряде.

5. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ТЕРМО-Э. Д. С. УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ранее отмечалось, что коэффициент термо-э. д. с. зависит от температуры тела. На температурную зависимость $\alpha(T)$ углеродистых тел оказывают влияние исходное сырье и условия их производства. Об этом свидетельствуют, например, результаты, полученные Тейлором и Вильсоном [17] при исследовании α графитированных образцов в области низких температур, а также данные Лобнера [22]. Последний исследовал зависимости α от температуры обработки углеродистых тел при трех температурах измерения: 90, 305 и 573° К.

По предложению автора Плечев [19, 27] исследовал зависимости $\alpha(T)$ разнообразных углеродистых тел в интервале температур 90—1100° К. Ниже 300° К термо-э. д. с. измерялась относительно меди, а выше этой температуры — относительно платины.

На рис. 107 и 108 графически представлена зависимость аб-

солютной термо-э. д. с. углеродистых материалов от температуры.

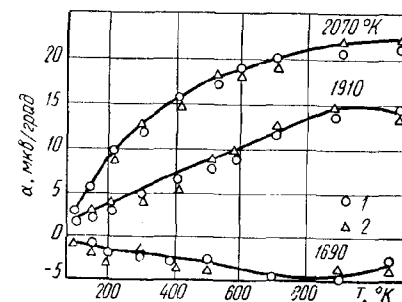


Рис. 107. Зависимость коэффициента абсолютной термо-э. д. с. углеродистых тел от температуры измерения в интервале 90—1100° К (материалы обработаны при температуре ниже 2200° К):

1—крекинговый кокс; 2—пиролизный кокс

Из рисунков следует, что коэффициент абсолютной термо-э. д. с. углеродистых образцов,

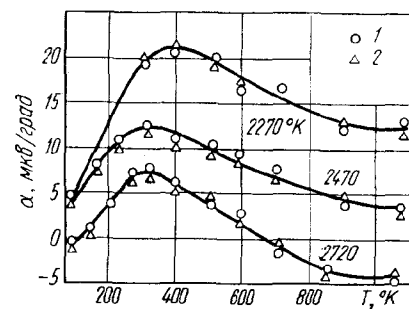


Рис. 108. Зависимость коэффициента абсолютной термо-э. д. с. углеродистых тел от температуры измерения в интервале 90—1100° К (материалы обработаны при температуре выше 2200° К):

1—крекинговый кокс; 2—пиролизный кокс

обработанных при температурах ниже 2200° К, как и у металлов, возрастает с повышением температуры измерения, причем знак

термо-э. д. с. у образцов, обработанных при температуре 1690°K , отрицательный.

Кривые, изображающие температурную зависимость коэффициента абсолютной термо-э. д. с. графитированных при температурах 2270 , 2470 и 2720°K материалов, имеют максимум. До максимума термо-э. д. с. сравнительно быстро увеличивается, а затем начинается ее постепенный спад, причем положение максимума смещается в сторону низких температур измерения при повышении температуры обработки.

Спад термо-э. д. с. наблюдается тогда, когда при достаточно высоких температурах тепловой энергии хватает для переброса части электронов из валентной зоны в зону проводимости. Поскольку ширина запрещенной зоны уменьшается с повышением температуры обработки, условия перехода электронов в зону проводимости у материалов с высокими температурами обработки наступают при более низких температурах. Этим объясняется смещение максимума термо-э. д. с. в сторону низких температур измерения при росте температуры графитации.

Можно предполагать, что спад коэффициента термо-э. д. с. связан со снятием вырождения носителей тока. Тогда из условия $\Delta E = 2kT_0$, где T_0 — температура снятия вырождения, можно оценить ширину запрещенной зоны. Температура снятия вырождения соответствует температуре, при которой коэффициент термо-

э. д. с. достигает максимального значения. Ширина запрещенных зон у материалов с температурами обработки 2270 и 2470°K соответственно составляет $0,065$ и $0,047$ эв. Заметим, что кривая, соответствующая температуре обработки 2720°K , отличается от двух других. Если две верхние кривые экстраполируются к 0°K , то нижняя кривая пересекает ось температур вблизи 120°K .

Плечев высказал предположение, что причиной, вызывающей смену знака термо-э. д. с. в рассматриваемом материале, является эффект увлечения электронов фононами. Тогда наблюдаемая термо-э. д. с. может быть рассмотрена как сумма двух составляющих. Одна из них представляет обычную термо-э. д. с., а вторая — термо-э. д. с., возникающую за счет фононного увлечения. Кривую, соответствующую обычной термо-э. д. с., можно построить экстраполированием. Тогда при отсутствии эффекта увлечения максимум термо-э. д. с. сместится в сторону более низких температур измерения.

Смена знака коэффициента абсолютной термо-э. д. с. с положительного на отрицательный вызвана преимущественным вкладом электронной компоненты по сравнению с дырочной. Появлению электронов в зоне проводимости у этого материала при относительно низких температурах способствует малая ширина запрещенной зоны.

Шулупов и Пекин [29, 30] изучали влияние низкотемпературного обжига на темпера-

турную зависимость термо-э. д. с. прессованных углеродистых тел. На рис. 109 графически представлены полученные экспериментальные результаты.

Исследования температурных зависимостей термо-э. д. с. углеграфитовых тел важны не

уже достигнуты определенные успехи [13, 15, 16, 37—40].

Зуйков, Цветаев и Бардюков [39] описали конструкцию графито-угольной термопары, предназначенной для измерения температуры до 2500°K (рис. 110, кривая 1). Три последователь-

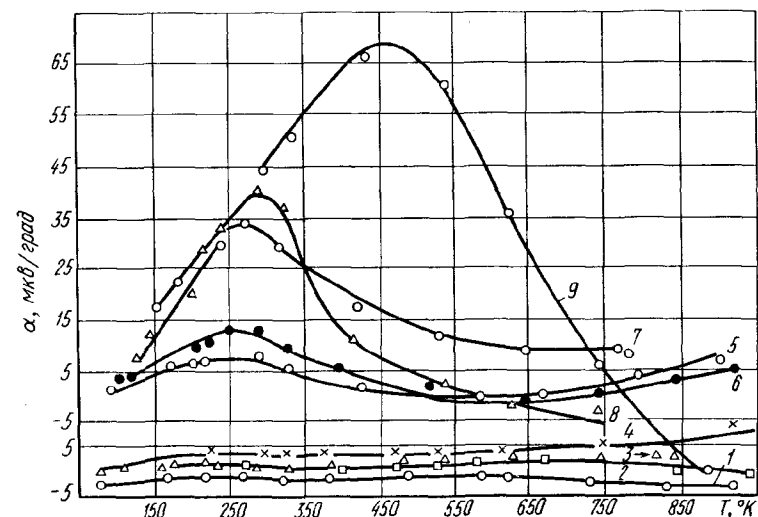


Рис. 109. Абсолютная термо-э. д. с. прессованных образцов из сырого крекингового кокса в интервале 85 — 950°K . Температура обработки, $^{\circ}\text{K}$: 1 — 1570 ; 2 — 1370 ; 3 — 1170 ; 4 — 1070 ; 5 — 1010 ; 6 — 1000 ; 7 — 960 ; 8 — 950 ; 9 — 900

только для расчета параметров, характеризующих явления переноса в этих телах, но и для решения чисто практических задач — создания термопар для измерения высоких температур. Высокая температура плавления углерода и результаты по температурным зависимостям термо-э. д. с. углеродистых тел позволяют надеяться, что работы по созданию углеграфитовых материалов для таких термопар являются перспективными. Кстати, в этом направлении

нагревания ее до 3000°K показали хорошую воспроизводимость значений термо-э. д. с. В качестве ветвей термопары были использованы графит марки АТМ-1 и уголь марки «экстра-эффект» Кудиновского завода. Наблюдаемое насыщение и даже некоторое уменьшение э. д. с. при температурах выше 2500°K не позволяют производить измерения температур выше предельной, хотя такая термопара вполне работоспособна и при 3000°K .

На рис. 110 приведена также температурная зависимость (кривая 2) э. д. с. термопары, изготовленной из текстурованного в направлении оси *a* графита и поликристаллического графита [15]. Приведенные кривые весьма сходны между собой.

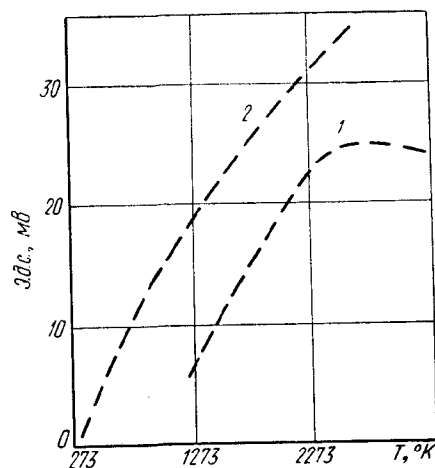


Рис. 110. Зависимость э. д. с. термопар от температуры

Фиалков с сотрудниками [40] предложили использовать в качестве ветвей термопары волокнистый углерод.

При выборе углеграфитовых материалов для термопар обязательно должны быть учтены гистерезисные явления, т. е. возможность графитации ветвей термопар при высоких температурах при многократных измерениях.

6. ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИОННЫХ НАРУШЕНИЙ В ГРАФИТЕ НА ЕГО ТЕРМО-Э. Д. С.

Облучение нейтронами искусственного графита приводит к значительным нарушениям

его структуры. При этом, естественно, изменяются механические и теплофизические свойства [41—45], а также термо-э. д. с. графита [42, 44].

Величина наведенной облучением термо-э. д. с. зависит от дозы облучения или, учитывая

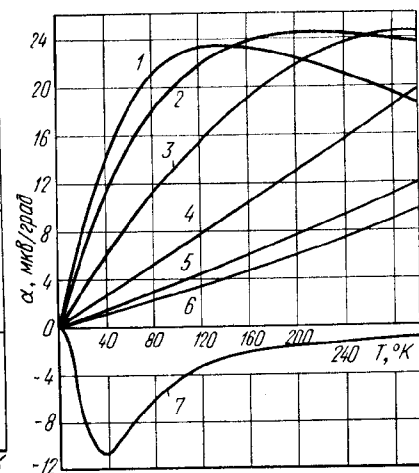


Рис. 111. Зависимость термо-э. д. с. облученного и необлученного графита от температуры

связь между дозой облучения и аккумулированной энергией, от количества поглощенной энергии.

На рис. 111 показана зависимость термо-э. д. с. (по отношению к свинцу) облученных и необлученных образцов реакторного графита от температуры [42]. Образцы вырезали вдоль оси прессования и облучали при температуре 303° К следующими дозами: 1 — $8,08 \times 10^{18}$; 2 — $1,47 \cdot 10^{19}$; 3 — $3,10 \cdot 10^{19}$; 4 — $7,75 \cdot 10^{19}$; 5 — $2,97 \cdot 10^{20}$; 6 — $1,24 \times 10^{21}$ нейтр/см²; 7 — необлученный образец.

Приведенные результаты показывают, что при облучении графита меняется знак термо-э. д. с. Закономерно изменяется и величина термо-э. д. с. с увеличением дозы облучения. Коэффициент α , измеренный при комнатной температуре, вначале растет по мере увеличения дозы облучения и достигает

при больших дозах указанная однозначность нарушается и термо-э. д. с. начинает постепенно уменьшаться по мере увеличения поглощенной энергии.

Интересно сравнить описанную кривую с зависимостью термо-э. д. с. углеродистых тел от температуры обработки (см. рис. 101). На стадии гомоген-

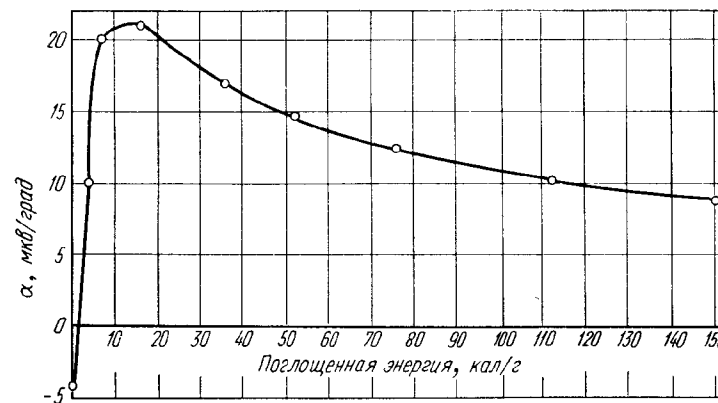


Рис. 112. Связь между термо-э. д. с. облученного графита (по отношению к меди) и поглощенной им энергией

максимума при дозе $3,10 \times 10^{19}$ нейтр/см², а затем начинает уменьшаться и асимптотически приближается к постоянному значению.

При известных условиях облучения каждой дозе можно сопоставить определенное количество энергии, аккумулированное графитом. Тогда описанное изменение α можно изобразить графически в зависимости от поглощенной энергии (рис. 112).

Термо-э. д. с. графита при малых дозах облучения возрастает пропорционально количеству поглощенной энергии. Однако

ной графитации, когда уменьшается энтальпия графитируемого тела [30], наблюдается спад термо-э. д. с. по мере увеличения степени графитации [24]. Очевидно, углеродистое тело, степень графитации которого ниже, будет обладать большей величиной термо-э. д. с. Установлено, что при облучении степень графитации уменьшается, и одновременно наблюдается рост термо-э. д. с. до максимального значения. Это сходство позволяет думать, что в обоих случаях увеличение термо-э. д. с. обусловлено дефектами структуры графитового

тела и связано с повышением его внутренней энергии. Правда, при сравнении нельзя не обратить внимания на малую величину поглощенной энергии, при которой наблюдается максимум термо-э. д. с. облученного графита (см. рис. 112).

При больших дозах облучения графита наблюдается спад термо-э. д. с., несмотря на продолжающуюся аккумуляцию энергии (см. рис. 112). Понижение температуры обработки углеродистого тела ниже 2300°K ведет также к падению термо-э. д. с. (см. рис. 101). Однако причины этих спадов, по-видимому, различны. Чтобы выяснить это, необходимо провести более тщательные исследования.

7. ВЛИЯНИЕ

ХЕМОСОРБЦИИ КИСЛОРОДА НА ТЕРМО-Э. Д. С. ГРАФИТА

Результаты исследований термоэлектрических свойств углеродистых тел показали, что термо-э. д. с. определяется совершенством кристаллической структуры углеродистого тела. Величина и знак термо-э. д. с. монокристаллов графита зависят от кристаллографического направления, в котором проводятся измерения. Разрушение структуры графита механическим размолом или нейтронной бомбардировкой всегда сопровождается увеличением концентрации дефектов и изменением термо-э. д. с. Однако нельзя не учитывать, что углеродистые тела обладают развитой пористостью и являются довольно

хорошими адсорбентами. Они адсорбируют из окружающей атмосферы воду, азот и кислород. Адсорбционные свойства углеродистых тел зависят от природы исходного сырья, температуры обработки, наличия примесей, состояния поверхности и т. п. Естественно, что количество адсорбированного вещества будет зависеть и от природы адсорбата.

Киселев с сотрудниками [46] изучали явление физической адсорбции на различных адсорбентах. Однако адсорбционные свойства углеродистых тел в зависимости от условий их приготовления изучены недостаточно. До сих пор остается открытым вопрос о влиянии адсорбированных на углеродистых материалах веществ на электрофизические свойства последних.

Уокер и др. [47, 48] исследовали влияние хемосорбции кислорода на термо-э. д. с. искусственного графита разных сортов. Однако результаты оказались довольно противоречивыми.

Для исследования были приготовлены на разных наполнителях три партии образцов [47]. В качестве наполнителя в первой партии (рис. 113, 1) использовали нефтяной кокс, во второй (2) — ламповую сажу, в третьей (3) — естественный графит. Связующим служил каменноугольный пек. Образцы первых двух партий изготавливали методом продавливания и обжигали при 3000°C .

При изготовлении образцов третьей партии электродную массу, содержащую 13% свя-

зующего, формовали и обжигали при 2900°C .

Перед измерением термо-э. д. с. с целью удаления кислородных комплексов образцы подвергали дегазации в атмосфере гелия при 950°C . При этом использовали масляный диффузионный насос. Дегази-

ходила хемосорбция кислорода. Термо-э. д. с. измеряли относительно платины, а затем вычисляли абсолютную термо-э. д. с. Плохо графитированные образцы партии 2 (рис. 113, 2) имели положительную термо-э. д. с. в отличие от образцов партий 1 и 3 [47].

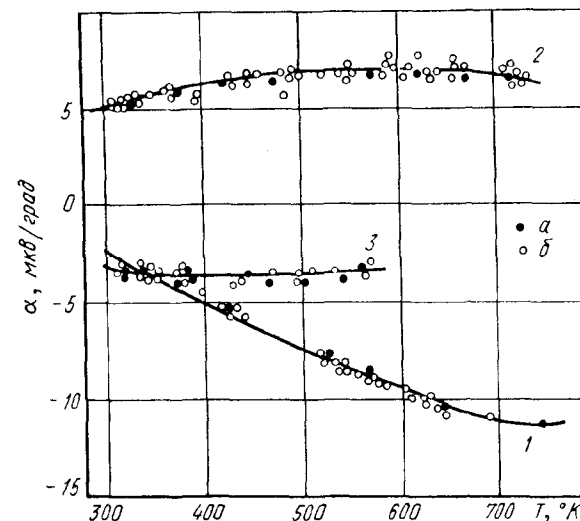


Рис. 113. Влияние хемосорбции кислорода на температурную зависимость абсолютной термосилы графита:
α — десорбированные образцы; β — обработанные в кислороде образцы

рованные образцы выдерживали в кислороде при давлении 1 атм при температурах $340\text{--}450^{\circ}\text{C}$. Время выдержки было различным и достигало иногда 25 ч. Горения образцов не наблюдалось. Убыль массы образцов при самых жестких условиях была менее 1%.

При измерении термо-э. д. с. исследуемые образцы помещали в атмосферу гелия при давлении 1 атм. При этом температура образцов не превышала температуры, при которой проис-

Из приведенных данных следует, что хемосорбция кислорода при изученных условиях практически не влияет на термо-э. д. с. графита. Авторы объясняют это тем, что кислород в основном взаимодействует с углеродом, выделяющимся при разложении и графитации связующего, в то время как основная масса образцов (более 85%) состоит из наполнителя. Последний и определяет термоэлектрические свойства образца.

Таблица 41

Количество кислородных комплексов на образцах

Партия	Количество кислородных комплексов	
	мкмоль/г	мкмоль/м ²
1	1,1	1,8
2	3,2	2
3	1,9	1

Авторы [47] определили максимальное количество образовавшихся кислородных комплексов на исследованных графитовых образцах. Результаты приведены в табл. 41.

Несколько иные результаты приводятся в более ранней работе [48]. В ней утверждается, что хемосорбция кислорода влияет на термо-э. д. с. графита. Особенно это влияние значительно на начальной стадии хемосорбции. Абсолютная тер-

мо-э. д. с. графита становится менее отрицательной и даже достигает нуля, если на поверхности графита адсорбируется около 0,5 мкмоль/г кислорода. Авторы [48] показали, что не вся поверхность графита активна к кислороду. Базисные грани графита при отсутствии дислокаций инертны к хемосорбции кислорода. По их подсчетам активная поверхность составляет 3,7% от общей площади поверхности исследуемых графитов, определенной по методу БЭТ.

Изменение термо-э. д. с. графита в сторону уменьшения под влиянием хемосорбции кислорода обнаружено Киселевым с сотрудниками [49]. Однако, в отличие от данных [48], термо-э. д. с. не изменялась на начальных стадиях хемосорбции при заполнениях приблизительно до 10^{13} атомов кислорода на 1 см^2 призматических граней.

ЛИТЕРАТУРА

- Кунин Н. Ф., Карелин Н. А. Труды ЧИМЭСХ, вып. 2. Челябинск, 1947, с. 25.
- Методический сборник Челябинского пединститута. Изд-во Челябинского пединститута, 1953, с. 146.
- Кунин Н. Ф. ФММ, 1956, т. 2, № 2, с. 237.
- Кунин Н. Ф., Шулепов С. В. ДАН СССР, 1955, т. 104, № 3, с. 401.
- Кунин Н. Ф., Меламед И. З. ФММ, 1956, т. 2, № 3, с. 423.
- Кунин В. Н. Ученые записки Челябинского пединститута, 1958, т. 5, вып. 1, с. 101.
- Кунин Н. Ф., Кунин В. Н. Труды ЧИМЭСХ, ч. I, вып. 7, Челябинск, 1959.
- Де Гроот С. Р. Термодинамика необратимых процессов. Гостехиздат, 1956.
- Штейнбек М., Баранский П. И. ЖТФ, 1956, т. 26, с. 683.
- Иоффе А. Ф. Физика полупроводников. М.—Л. Изд-во АН СССР, 1957.
- Голдсמיד Г. Применение термоэлектричества. Физматгиз, 1963.
- Най Дж. Физические свойства кристаллов. ИЛ, 1960.
- Ubbelohde A. R., Ogg J. Nature, 1957, v. 179, № 4552, p. 193.
- Ubbelohde A. R. Proc. Fifth Conf. on Carbon, 1963, v. 1, p. 1.
- Уббелоде А. Р., Льюис Ф. А. Графит и его кристаллические соединения. Изд-во «Мир», 1965.
- Blackman L. C. a. o. Proc. Roy. Soc., 1961, A264, v. 19, p. 29.
- Tyler W. W., Wilson A. C. Phys. Rev., 1953, v. 89, № 4, p. 870.
- Takezawa T. a. o. Phil. Mag., 1969, v. 19, № 159, p. 623.
- Плечев В. Н., Шулепов С. В. Изв. вузов, физика, 1965, № 5, с. 90.
- Loebner E. E. Phys. Rev., 1951, v. 82, № 5, p. 764.
- Loebner E. E. Phys. Rev., 1951, v. 84, p. 153.
- Loebner E. E. Phys. Rev., 1956, v. 102, № 1, p. 46.
- Mrozowski S. a. o. Proc. Third. Conf. on Carbon, 1957, p. 211.
- Касаточкин В. И., Каверов А. Т. ДАН СССР, 1958, т. 120, № 5, с. 1007.
- Пашнин М. И. Ученые записки Челябинского пединститута, 1958, т. 5, вып. 1, с. 159, 165.
- Шулепов С. В., Пашнин М. И. Изв. вузов, физика, 1962, № 2, с. 34.
- Плечев В. Н., Шулепов С. В. В сб. «Физические свойства и структура некоторых органических и неорганических веществ». Челябинск. Изд. Челябинского пединститута, 1966, с. 46.
- Шулепов С. В. и др. Химия твердого топлива, 1968, № 6, с. 151.
- Пекин П. В., Шулепов С. В. Цветные металлы, 1966, № 10, с. 56.
- Сб. «Вопросы физики твердого тела». Челябинск. Изд. Челябинского пединститута, 1966, с. 75.
- Плечев В. Н. и др. Химия твердого топлива, 1970, № 2, с. 121.
- Касаточкин В. И., Усенобаев К. Изв. АН СССР, Metallургия и топливо, 1959, № 5, с. 163.
- Хренкова Т. М., Касаточкин В. И. Изв. АН СССР, Энергетика и транспорт, 1963, № 1, с. 85.
- Касаточкин В. И., Финкельштейн Г. Б. В сб. «Химическая переработка топлив». Изд-во «Наука», 1965, с. 264.
- Шулепов С. В. Труды физико-математического факультета Челябинского пединститута, 1964, т. 2, с. 159.
- Lewis F. A., a. o. Proc. Phys. Soc., 1957, B70, № 10, p. 928.
- Ford A. R., White A. E. Trans. Institution of Chemical Engineers, 1963, v. 41, № 2, p. 61.
- Ubbelohde A. R. Endeavour, 1965, v. 24, № 92, p. 63.
- Зуйков Н. В. и др. Теплофизика высоких температур, 1965, т. 3, № 5, с. 815.
- Фиалков А. С. и др. Измерительная техника, 1970, № 6, с. 38.
- Клименков В. И., Алексенко Ю. Н. В сб. «Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии» (заседание отд. физико-математических наук). Изд-во АН СССР, 1955, с. 322.
- Вудс и др. В сб. «Металлургия ядерной энергетики и действие

- облучения на материалы». Металлургиздат, 1956, с. 593.
43. Burton M., Neubert T. J. J. of Appl. Physics, 1956, v. 27, № 6, p. 557.
44. Spreadborough J., Tribino C. Termotechnica, 1963, v. 17, № 6, p. 397.
45. Simmons J. H. W. Radiation damage in graphite, Oxford, 1965.
46. Киселев А. В., Яшин Я. И. Газо-адсорбционная хроматография. Изд-во «Наука», 1967.
47. Walker P. L., Sasaki Y. Carbon, 1966, v. 4, p. 536.
48. Химические и физические свойства углерода. Под ред. Ф. Уокера. Изд-во «Мир», 1969.
49. Киселев В. Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. Изд-во «Наука», 1970.

Глава X

Гальваномагнитные и термомагнитные свойства углеграфитовых материалов

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение влияния магнитного поля на свойства углеграфитовых тел позволяет получить обширную информацию не только о строении твердых тел этого класса, но и о характеристических параметрах квазичастиц в них (электронов и дырок). Наблюдение за гальвано- и термомагнитными эффектами в углеграфитовых телах позволяет надеяться оценить на основании известных соотношений параметры носителей тока и составить представление хотя бы об элементах поверхности Ферми графита. В этом направлении особенно перспективными являются исследования на монокристаллических образцах при низких температурах.

Рассмотрим в общих чертах движение электронов в магнитном поле. В реальных кристаллах всегда имеются дефекты, на которых рассеиваются электроны. Пробег электрона между двумя актами рассеивания будет тем больше, чем меньше концентрация дефектов и ниже температура. Вследствие этого траектории свободных электронов в твердом теле, помещенном в магнитное поле, представляют собой отрезки винтовых линий. Длина этих отрезков тем больше, чем ниже температура тела. Если составляющая скорости электрона, параллельная магнитному полю, равна нулю, то винтовая линия вырождается в окружность, по которой движется электрон. При этом частота вращения электрона ω

(циклотронная частота) в плоскости, перпендикулярной направлению магнитного поля, зависит не от его скорости, а от величины его эффективной массы. Энергия таких вращающихся квазичастиц (электронов и дырок) квантуется (квантование Ландау). Это значит, что для перехода квазичастицы с одной орбиты на другую необходимо заменить ее энергию величиной, кратной $\hbar\omega$. Квантование энергии квазичастиц в магнитном поле приводит при низких температурах к целому ряду магнитоосцилляционных эффектов: осцилляциям магнитной восприимчивости (эффект де Хааза—ван Альфена), магнитосопротивления (эффект Шубникова—де Хааза), коэффициента Холла и т. п.

В последние годы диамагнитные свойства углеродистых тел, а также гальваномагнитные эффекты интенсивно изучались многими исследователями. Ниже рассмотрены экспериментальные результаты, полученные при исследовании гальвано- и термомагнитных явлений в углеграфитовых материалах.

2. МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ

Под воздействием внешнего магнитного поля намагниченность тел меняется. Величина, связывающая векторы напряженности поля (\vec{H}) и намагниченности тела (\vec{J}), называется магнитной восприимчивостью (χ):

$$\vec{J}_i = \chi_{ij} \vec{H}_j. \quad (X-1)$$

Из определения следует, что магнитная восприимчивость яв-

ляется тензором второго ранга. В случае диамагнитных тел эта величина отрицательная. Это значит, что намагниченность тела направлена навстречу намагничивающему полю.

Монокристаллический графит диамагнитен и обладает очень большой анизотропией. В направлении, перпендикулярном плоскости слоя графита, диамагнетизм аномально велик. Это объясняется тем, что диаметр слоя графита велик и электроны при своем движении описывают орбиты очень большого радиуса.

Качественным подтверждением этого положения служат экспериментальные данные, полученные при исследовании магнитной восприимчивости ароматических углеводородов [1—3]. Оказалось, что указанная составляющая тензора $[\chi_{ij}]$ растет по абсолютной величине с увеличением числа колец в молекуле ароматического соединения.

В табл. 42 приведены составляющие молярных магнитных восприимчивостей ароматических углеводородов [2].

Таблица 42

Главные компоненты тензора $[\chi_{ij}]$ некоторых ароматических соединений

Вещество	Число колец	Главные компоненты тензора $[\chi_{ij}]$		
		$\chi_{11} \cdot 10^6$	$\chi_{22} \cdot 10^6$	$\chi_{33} \cdot 10^6$
Бензол	1	37	37	91
Нафталин	2	56	54	169
Антрацен	3	76	63	251
Фенантрен	3	74	74	240
Пирен	4	81	81	303
Хризен	4	88	88	306

Очевидно, что у монокристаллов графита $\kappa_{11} = \kappa_{22}$. В дальнейшем будут использоваться матричные обозначения компонентов магнитной восприимчивости:

$$\kappa_1 = \kappa_a = \kappa_{\perp} \text{ и } \kappa_3 = \kappa_c = \kappa_{\parallel}.$$

Кришнан и Гангули [4, 5] определили κ_1 и κ_3 кристаллов графита и изучили температурную зависимость этих компо-

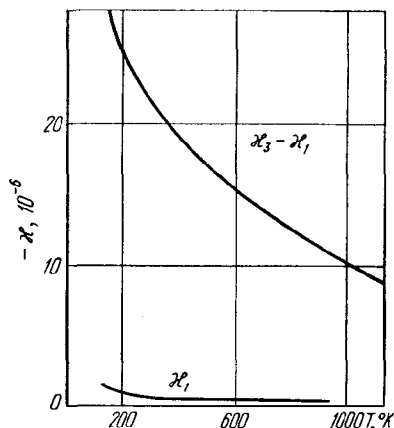


Рис. 114. Зависимость удельной магнитной восприимчивости кристаллов графита от температуры

нентов. Они нашли, что при комнатной температуре удельные восприимчивости равны [4]:

$$\kappa_1 = -0,5 \cdot 10^{-6} \text{ и } \kappa_3 = -22 \cdot 10^{-6}.$$

Температурные зависимости представлены на рис. 114 [4], из которого хорошо видно, что κ_1 изменяется с температурой от $-1,4 \cdot 10^{-6}$ при 100°K до $-0,5 \cdot 10^{-6}$ при комнатной температуре и до $-0,4 \cdot 10^{-6}$ при 940°K . Разность восприимчи-

востей, характеризующая анизотропию графита, уменьшается с повышением температуры кристалла. Она изменяется от $-28 \cdot 10^{-6}$ при 140°K до $-7,8 \cdot 10^{-6}$ при 1270°K .

Зависимость разности $\kappa_3 - \kappa_1$ от обратной температуры показывает, что при низких температурах она стремится достичь постоянного значения $-30 \cdot 10^{-6}$, а при высоких асимптотически приближается к прямой $\kappa_3 - \kappa_1 = -0,010/T$ [5].

Анизотропия магнитной восприимчивости монокристаллических и пиролитических графитов и ее температурная зависимость изучались экспериментально и теоретически другими исследователями [6—13]. Теоретические расчеты качественно объясняют температурные зависимости магнитной восприимчивости и влияние на нее примесей. Однако согласия между расчетными и экспериментальными значениями не получено [7, 8].

Пако и Маршан [14] предложили формулу для описания температурной зависимости магнитной восприимчивости:

$$\kappa = \kappa_0 [1 - \exp(-T_0/T)], \quad (X-2)$$

где T_0 — температура вырождения электронного газа. Они нашли, что T_0 для графита равна 350°K . Концентрация носителей составляет 10^{-5} на атом и их эффективная масса равна приблизительно $1/300 m_0$. Пако и Маршан показали, что формулу (X-2) можно применять к различным углеродистым материалам.

Гангули и Кришнан [4, 15] установили, что компонент κ_3

очень чувствителен к любой химической обработке кристаллов графита. Например, синий графит, получающийся при обработке кристалла графита смесью азотной и серной кислот, имеет величину κ_3 в 11 раз меньшую, чем исходный кристалл, тогда как κ_1 после такой обработки практически не изменяется. Аналогичное влияние на магнитную восприимчивость оказывает уменьшение величины кристаллов графита [4, 15].

3. ЭФФЕКТ

ДЕ ХААЗА—ВАН АЛЬФЕНА

В области низких температур наблюдают осцилляционную зависимость магнитной восприимчивости от магнитного поля. Это явление получило название эффекта де Хааза—ван Альфена (ДХВА).

Период осцилляций $P = \Delta(1/H)$ зависит не от напряженности магнитного поля и температуры, а от ориентации напряженности поля относительно гексагональной оси кристалла графита и определяется видом носителей тока. Амплитуда осцилляций уменьшается с ростом температуры, и при высоких температурах осцилляции исчезают совсем. По этой температурной зависимости можно определять эффективные массы носителей тока, хотя точность подсчета в этом случае мала.

Изучение эффекта ДХВА в графите позволяет получить информацию о форме поверхности Ферми и характеристических параметрах носителей

тока. После первой работы Шенберга [16] эффект ДХВА в графите изучали Берлинкорт и Стил [17], Мак-Клор [18, 19], Вильямсон, Фоне и Дрессельгауз [20, 21] и др. [12, 22, 23]. Частично результаты исследований изложены в обзорных статьях [12, 19, 23].

Теоретические расчеты Лифшица и Косевича [24], Лифшица и Погорелова [25] показали, что связь между периодом осцилляций P и максимальной площадью сечения поверхности Ферми плоскостью, перпендикулярной H , выражается уравнением

$$P = eh/cS_{\max}. \quad (X-3)$$

По этой формуле подсчитывают S_{\max} , если известен период P .

В графите обнаружены два периода осцилляций, которые равны $2,2 \cdot 10^{-5}$ и $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ э}^{-1}$ [16, 17]. Считали, что первый из них обусловлен электронами, а второй — дырками. Однако в работе [26] это утверждение подвергнуто сомнению. Вулэм [26] двумя независимыми способами показал, что в графите за осцилляции с периодом около $2 \cdot 10^{-5} \text{ э}^{-1}$ ответственны дырки. Наблюдения проводились при температуре около 1°K , напряженность магнитного поля достигала 180 кэ .

Авторы [20, 21] исследовали эффект ДХВА в пиролитическом и монокристаллическом графитах. Образцы пирографита (ПГ) обрабатывали в индукционной печи в течение 4 ч при температуре 3873°K . После этой операции их еще прессовали. Образцы охлаждали в стеклянном со-

суде Дюара от 4,2 до 1,2° К. В опытах вектор напряженности поля составлял разные углы θ с направлением гексагональной оси кристалла графита. Наиболее многочисленные группы носителей тока изучались при измерениях осцилляций в полях $2 \text{ кэс} \lesssim B \lesssim 20 \text{ кэс}$.

На рис. 115 приведена зависимость периода P от угла θ , полученная при исследовании ПГ [21]. Здесь же сплошными

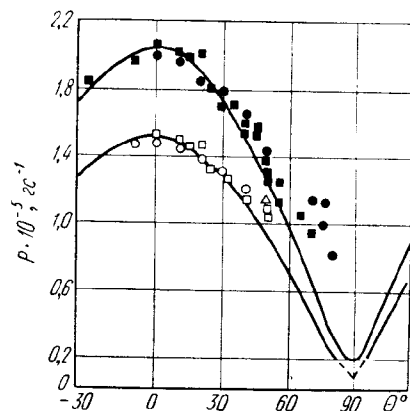


Рис. 115. Зависимость периода осцилляций от угла θ

линиями показаны зависимости, полученные Соулом, Мак-Клюром и Смитом [28] при исследовании эффекта Шубникова—де Хааза в монокристаллах естественного графита.

Из рисунка следует, что периоды осцилляций при $\theta = 0^\circ$ равны $(2,08 \pm 0,02) \cdot 10^{-5}$ и $(1,51 \pm 0,03) \cdot 10^{-5} \text{ эс}^{-1}$.

Для монокристаллов они составляют соответственно $(2,07 \pm 0,04) \cdot 10^{-5}$ и $(1,51 \pm 0,03) \times 10^{-5} \text{ эс}^{-1}$ [28].

Группы носителей тока с малыми эффективными массами вы-

являются при исследовании эффекта ДХВА в области слабых полей. Авторы [21] использовали поля $300 \text{ эс} \lesssim B < 2 \text{ кэс}$. Измеренный период осцилляций при $\theta = 0^\circ$ в ПГ, обусловленный этими группами носителей, значительно длиннее и равен $(2,24 \pm 0,03) \cdot 10^{-4} \text{ эс}^{-1}$. На рис. 116 показана зависимость периода осцилляций от угла θ , полученная при 1,2° К. Прерывистая линия получена на основании расчетов по методу наименьших квадратов с использованием эллипсоидальной модели для поверхности Ферми. Нижние кривые приведены для сравнения и относятся к многочисленным группам носителей тока в монокристаллах графита [28].

Эффективная масса носителей в ПГ составляет $4,24 \times 10^{-3} m_0$. Это значение хо-

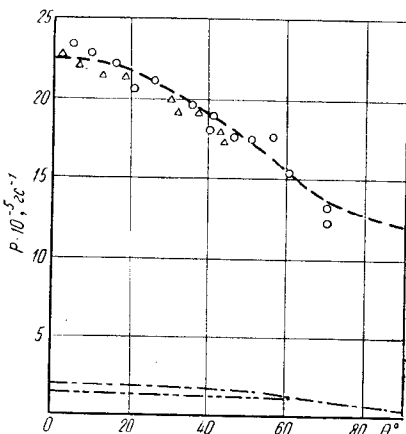


Рис. 116. Зависимость периода осцилляций от угла θ

рошо согласуется с расчетным $(4,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-3} m_0$, вычисленным на основании модели Слончевского—Вейсса.

4. ЦИКЛОТРОННЫЙ РЕЗОНАНС

Эффективные массы носителей тока определяются непосредственно при наблюдении резонансного поглощения энергии слабого электромагнитного поля кристаллом графита, находящимся в постоянном магнитном поле. Это явление поглощения наблюдается при низких температурах и называется диамагнитным¹ или циклотронным резонансом. Эффективная масса вычисляется по формуле

$$m = eH/\omega c, \quad (\text{X-4})$$

где ω — резонансная частота переменного поля;

c — скорость света в вакууме;

H — вектор напряженности магнитного поля.

Эффективная масса является тензорной величиной. Компоненты этого тензора могут быть определены при изменении ориентации монокристалла графита.

Голт, Ягер и Дейл [30] изучали циклотронный резонанс в чешуйках монокристаллического графита при температурах 77, 4,2, 1,3 и 1,1° К на частоте 24 000 Мгц. Они получили следующие приближенные значения эффективных масс: $m_1 = 0,05 m_0$, $m_2 = 0,03 m_0$ и $m_3 = 0,02 m_0$. Далее авторы отмечают, что в образцах, вероятно, присутствует от 4 до 8 типов носителей. Интерпретация экспериментальных результатов Голта и др. [30, 31]

¹ В отличие от циклотронного резонанса Лзбеля—Канера [29].

дана Лаксом и Зейгером [32] и Нозьером [33]. Циклотронный резонанс в пиролитическом и монокристаллическом графитах исследовался также Вильямсоном и др. [34, 35].

На рис. 117 показана первая зона Бриллюэна и поверхность Ферми [26, 27]. Из рисунка следует, что основные носители

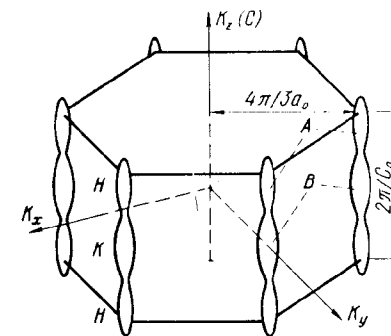


Рис. 117. Зона Бриллюэна графита и поверхность Ферми

(электроны и дырки) сосредоточены в вертикальных углах HKH шестиугольной призмы, причем в точках A сосредоточены дырки, а не электроны, как это утверждалось в работах [28, 33], и, наоборот, точки B относятся к электронам.

Авторы [32] подсчитали, что в графите тяжелых носителей тока примерно в пять раз больше, чем легких, причем тяжелыми носителями являются дырки и электроны с массами $0,07 m_0$ и $0,05 m_0$, а легкими — дырки и электроны с соответственно меньшими эффективными массами $0,028 m_0$ и $0,015 m_0$.

Авторы [27] определили, что в сечении K (см. рис. 117) электроны имеют циклотронную эф-

фективную массу, равную $(0,061 \pm 0,002) m_0$. Найденное значение хорошо согласуется с результатами работы Вильямсона и др. [34].

5. ЭФФЕКТ ХОЛЛА

Явление Холла заключается в возникновении поперечной разности потенциалов в образце

Эффект Холла в графите изучался многими исследователями [36—49]. В результате этих исследований установлено, что коэффициент R зависит от совершенства кристаллической структуры графита и наличия примесей [45—47, 49], а также от температуры [36, 46, 49] и давления [43, 44]. При низких температурах наблю-

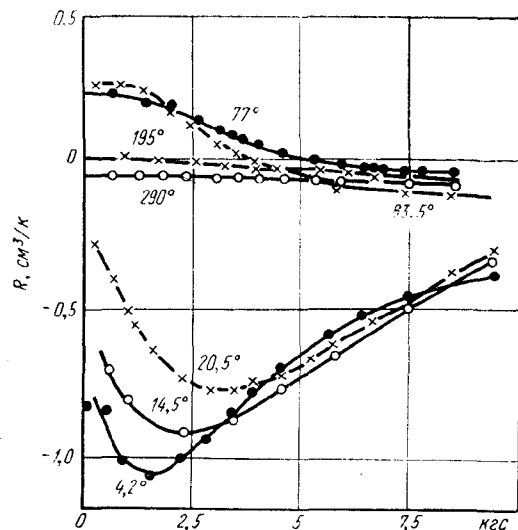


Рис. 118. Зависимость коэффициента Холла графита от напряженности магнитного поля при разных температурах

графита, вдоль которого пропускается постоянный электрический ток. Напряженность приложенного магнитного поля перпендикулярна направлению тока в образце. Из определения следует, что

$$\bar{E}_H = R [\bar{H}j], \quad (X-5)$$

где R — коэффициент Холла;
 j — плотность электрического тока.

даются осцилляции коэффициента Холла, аналогичные осцилляциям магнитной восприимчивости [17, 40, 41, 50]. Обсуждение экспериментальных результатов проведено в обзорных работах Арнольда [39], Блэкмана [50] и Мрозовского [12].

Кинчин [36] исследовал температурную зависимость коэф-

фициента Холла монокристалла естественного графита от 4,2 до 473° К. Применяемые магнитные поля достигали 9 кГс. В опытах вектор напряженности поля был параллелен гексагональной оси кристалла графита.

На рис. 118 показана зависимость R от напряженности магнитного поля при разных температурах измерения [36]. Кривые, полученные при низких температурах, имеют минимум, который уже при комнатных температурах практически исчезает, причем положение минимума смещается с повышением температуры в сторону более высоких напряженностей поля.

В работах [43, 44] установлено, что в интервале 290—420° К давление практически

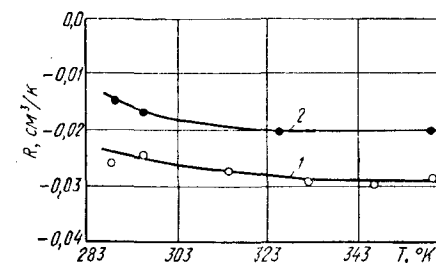


Рис. 119. Зависимость коэффициента Холла кристаллов графита от температуры при разных давлениях

не изменяет характера температурной зависимости коэффициента Холла, хотя по абсолютной величине коэффициент уменьшается по мере повышения давления. На рис. 119 показана зависимость R от температуры при давлениях $15 \cdot 10^3$ бар (кривая 1) и $88 \times$

$\times 10^2$ бар (кривая 2) [43]. Уменьшение коэффициента R при увеличении давления иллюстрировано кривой на рис. 120, где через R_0 обозначен коэффициент Холла при атмосферном давлении [44]. Исследованию подвергались чешуйки естественного завальевского и цейлонского графитов.

Гексагональные оси кристаллитов в образце были раз-

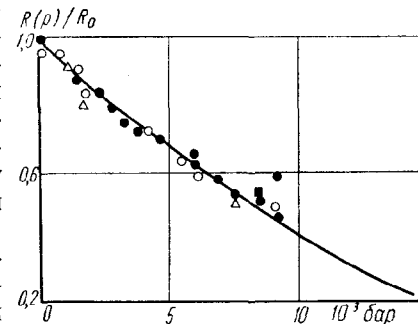


Рис. 120. Зависимость коэффициента Холла природного графита от давления при комнатной температуре (для нескольких образцов)

бросаны внутри небольшого угла около нормали к плоскости образца.

Авторы показали, что под давлением энергетический спектр графита деформируется, а общее число носителей в графите увеличивается под давлением 10^4 бар на 23%.

Соул [51] исследовал осцилляции коэффициента Холла при низких температурах. Вектор напряженности магнитного поля в этих опытах был параллелен гексагональной оси естественных монокристаллов, которые подвергали испытанию.

На рис. 121 приведена зависимость R от напряженности магнитного поля при трех температурах [51]. При больших напряженностях коэффициент Холла отрицателен при указанных температурах. В области слабых полей (1—4 кэс) R меняет знак при 77 и 4,2° К.

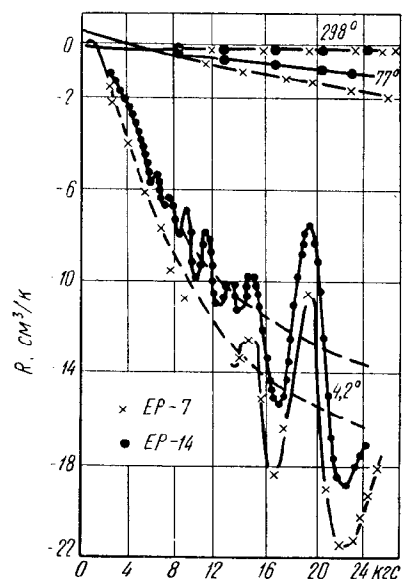


Рис. 121. Зависимость R кристаллов графита от напряженности поля при разных температурах

В полях до 500 гс R изменяется особенно быстро, причем здесь наблюдается смена знака R и при 298° К. При 4,2° К обнаруживаются осцилляции R типа де Хааза—ван Альфена. Соул [40] установил, что осциллирующая часть может быть представлена суммой двух основных гармоник с периодами $P_1 = 2,11 \cdot 10^{-5}$ и $P_2 = 1,58 \cdot 10^{-5}$ гс⁻¹.

6. МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕ И ЭФФЕКТ ШУБНИКОВА—ДЕ ХААЗА

В графите, кроме эффекта Холла, наблюдается также другой гальваномагнитный эффект — изменение электрического сопротивления образца в магнитном поле [36, 52, 53].

Кинчин [36] измерил магнитосопротивление монокристаллов графита в зависимости от напряженности магнитного поля, направленной вдоль гексагональной оси, при 290 и 4,2° К. Он установил, что при 290° К отношение изме-

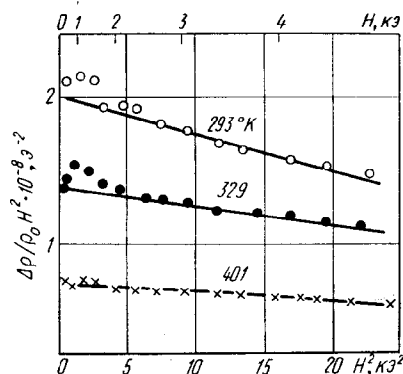


Рис. 122. Зависимость величины $\Delta\rho/\rho_0 H^2$ кристаллов графита от магнитного поля

нения электросопротивления к начальному сопротивлению возрастает пропорционально $H^{1,74}$ вплоть до 6 кэс. При 5750 гс $\Delta\rho/\rho_0 = 0,43$.

Результаты, полученные при 4,2° К, приведены ниже:

H , гс	600	1180	1760	2340
$\Delta\rho/\rho_0$	24,6	63,2	107	149
H , гс	2930	3520	5750	7580
$\Delta\rho/\rho_0$	188	226	341	435
H , гс	8180	9420		
$\Delta\rho/\rho_0$	485	526		

На рис. 122 показана зависимость величины $\Delta\rho/\rho_0 H^2$ от напряженности магнитного поля при разных температурах [43, 44]. В интервале 2—5 кэ зависимость может быть представлена прямой линией. Однако эта величина в слабых полях (до 1 кэ) сильно возрастает с уменьшением H , что отчетливее наблюдается при более низких температурах. Авторы объясняют эти отклонения вкладом в магнитосопротивление неосновных носителей.

Архипов, Кечин и др. [43] нашли, что выражение

$$Q = T\rho_0 (\Delta\rho/\rho_0 H^2)^{1/2} \quad (X-6)$$

не изменяется с ростом температуры в исследованном интервале. Это постоянство сохраняется и при высоких давлениях. С учетом последнего факта и после дополнительного изучения температурной зависимости времени релаксации авторы [44] пришли к выводу, что и под давлением закон рассеяния носителей тока на фононах остается тем же самым. Величина Q , однако, с повышением давления уменьшается [43]. На рис. 123 показана эта зависимость для двух образцов естественного графита.

В области очень низких температур обнаружена осциллирующая зависимость магнитосопротивления кристаллов графита от обратной величины напряженности магнитного поля [17, 28, 40, 51, 52].

Ранее такое явление наблюдалось Шубниковым и

де Хаазом на монокристаллах висмута. Оно получило название эффекта Шубникова—де Хааза (ШДХ). Период осцилляций магнитосопротивления не зависит от температуры

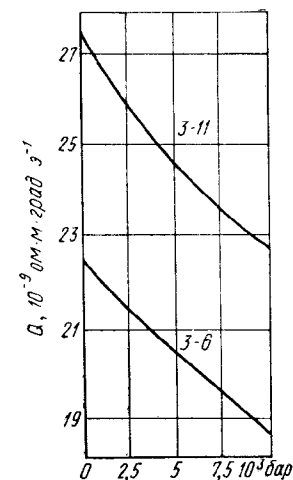


Рис. 123. Зависимость величины Q от давления для двух образцов естественного графита

и напряженности поля, а определяется природой материала и зависит от ориентации напряженности поля относительно кристаллографических осей монокристалла. Амплитуда осцилляций убывает экспоненциально с ростом температуры.

Эффект ШДХ в графите впервые наблюдали Берлинкорт, Логан и Стил [17, 52]. Однако более детальные исследования были проведены позднее [28, 40, 51].

Соул [40, 51] исследовал зависимости коэффициента Холла и магнитосопротивления монокристаллов естественного гра-

фита высокой чистоты (99,995%) при температурах 298, 77 и 4,2° К. Вектор напряженности поля был ориентирован параллельно гексагональной оси.

На рис. 124 представлены зависимости магнитосопротивления от напряженности поля, полученные Соулом.

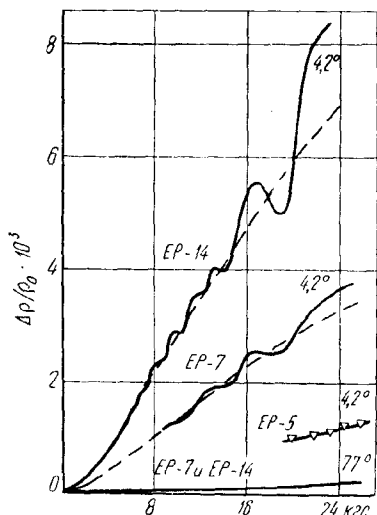


Рис. 124. Зависимость магнитосопротивления монокристаллов графита от напряженности поля при разных температурах

При температурах выше 77° К и больших H отношение $\Delta\rho/\rho_0$ пропорционально $H^{1.78 \pm 0.3}$, т. е. показатель степени мало отличается от найденного Кинчиным значения (1,74). При более низкой температуре наблюдаются осцилляции $\Delta\rho/\rho_0$. Из рисунка следует, что амплитуда осцилляций возрастает с ростом H .

Эффект ШДХ в совершенных монокристаллах графита в ин-

тервале 1,2—4,2° К исследовали Соул, Мак-Клор и Смит [28]. Анизотропия периодов осцилляций определена для направлений напряженности магнитного поля между осью [0001] и плоскостью (0001). В первом приближении зависимость периода осцилляций от угла θ авторы выражают формулой

$$P^2 = C \cos^2 \theta + D \sin^2 \theta, \quad (X-7)$$

где C и D — экспериментально определяемые постоянные.

Вильямсон и др. [21] считают, что эту формулу можно использовать и в случае пиролитических графитов.

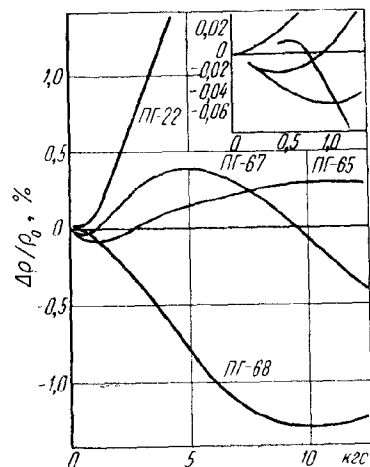


Рис. 125. Зависимость магнитосопротивления пирографитов от напряженности магнитного поля

Тейкья, Язава и др. [55] сообщают, что обнаружили эффект ШДХ в пиролитических графитах уже при температурах жидкого азота. На рис. 125

представлены графически результаты их исследований.

Образец ПГ-22 был получен при разложении метана, а затем отожжен в течение часа при 2773° К. Температура осаждения составляла 2573° К. Три других образца (ПГ-65, ПГ-67 и ПГ-68) были вырезаны из пиролитических графитов, осажденных в атмосфере азота при разложении пропана. Температуры осаждения были равны соответственно 2177, 2073 и 2473° К.

Авторы [55] считают, что необычное поведение кривых рис. 125 связано с эффектом ШДХ. Большой период осцилляций, по их мнению, обусловлен экстремально легкими носителями заряда, эффективные массы которых имеют порядок $10^{-3} m_0$.

Отрицательные значения магнитосопротивления получил Саундерс [56] при исследовании пироуглерода и бромированного графита.

7. ЭФФЕКТ НЕРНСТА—ЭТТИНГСГАУЗЕНА

Кроме рассмотренных гальваномагнитных явлений, в графите изучались и термомагнитные явления [57—59]. Главным образом исследованию подвергался поперечный эффект Нерста—Эттингсгаузена в пиролитических графитах.

Эффект Нерста—Эттингсгаузена (НЭ) заключается в появлении разности потенциалов в проводнике, вдоль которого имеется градиент температуры dT/dx в поперечном магнитном поле H_z [60]. Коэффи-

циент поперечного эффекта НЭ вычисляют из уравнения

$$E_y = QH_z (dT/dx), \quad (X-8)$$

где Q — коэффициент НЭ;
 E_y — напряженность возникающего электрического поля.

Коэффициент Q для носителей заряда одного знака определяется только их подвижностью:

$$Q = (k/e)u, \quad (X-9)$$

где u — подвижность носителей тока;
 k и e — постоянная Больцмана и заряд электрона.

Формула (X-9) усложняется, если в проводимости одновременно участвуют электроны и дырки.

Милс, Морант и Райт [58] исследовали пиролитические графиты, полученные разложением пропана при температурах 2373—3293° К. В табл. 43 приведены экспериментальные результаты этой работы. В нее включены также данные по электро- и теплопроводности испытываемых образцов.

Из табл. 43 видно, что коэффициент поперечного эффекта НЭ увеличивается по мере повышения температуры осаждения пиролитических графитов. Он возрастает также при понижении температуры измерения. Отмеченные факты свидетельствуют о том, что в обоих случаях рост Q обусловлен увеличением подвижностей носителей заряда.

Авторы исследования [58] вычислили среднюю подвижность

$u_{cp} = (u_e u_p)^{1/2}$ из данных по магнитосопротивлению при 2,86 кгс, используя метод, описанный Соулом [51]. Из изме-

вого поля. Милс с соавторами отмечают, что Q не зависит от напряженности поля в интервале 1—10 кгс при температурах 98—300° К.

Т а б л и ц а 43

Физические свойства пиролитических графитов в зависимости от температуры осаждения

Температура, °К	σ , $10^8 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, при		λ , $\text{ккал}/(\text{м}^{-1} \cdot \text{ч} \cdot \text{град}^{-1})$, при			Q , $\text{см}^2 \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, при	
	300° К	80° К	80° К	максимальное значение	температура максимума, °К	300° К	80° К
2603	0,22	0,13	—	—	—	0,3	0,4
2803	0,4	0,24	—	—	—	0,3	0,45
2973	1,0	0,66	6	13	195	1,2	1,9
3193	1,8	1,8	11	19	170	2,4	5,2
3253	2,2	2,4	20	31	144	2,7	7,5
3293	2,2	2,6	—	—	—	3,2	10,5

рений коэффициента Холла, магнитосопротивления и электропроводности были вычислены также суммарная концентрация носителей тока ($n_e + n_p$) и отношение подвижностей u_e/u_p . Полная концентрация слабо изменяется в процессе выращивания пирографитов и равна приблизительно $6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Отношение подвижностей равно 1,1 при 300° К и немного убывает при уменьшении температуры.

На рис. 126 приведена зависимость Q от температуры для образца, приготовленного осаждением при 3293° К. Здесь же приведена зависимость u_{cp} от температуры, определенная для этого же образца. На рисунке показаны подвижности u_0 , вычисленные для нуле-

Экспериментальные результаты, полученные при изучении поперечного эффекта Нернста—

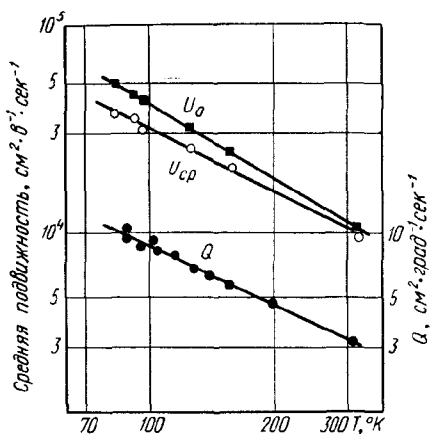


Рис. 126. Зависимость коэффициента Q и подвижностей от температуры пирографита

Эттингсгаузена в пиролитических графитах, анализируются авторами [58] на основании расчетов Цидильковского [60].

8. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБРАБОТКИ НА МАГНИТНУЮ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ УГЛЕГРАФИТОВЫХ ТЕЛ

Магнитную восприимчивость саж, мезоморфных углей, поликристаллических и пиролитических графитов в зависимости от условий получения и измерения изучали многие исследователи [14, 61—78]. Ниже рассмотрены результаты некоторых из этих работ.

Пинник [66] исследовал зависимость χ от диаметра кристаллитов графита и установил, что удельная магнитная восприимчивость (на 1 г) возрастает от $-0,5 \cdot 10^{-6}$ при размере кристаллитов около 50 Å до $-7,8 \cdot 10^{-6}$ при 150 Å и остается приблизительно на этом уровне при дальнейшем увеличении кристаллитов.

В другой работе Пинник и Кив [67] показывают, что χ прессованных образцов, приготовленных на основе мягкого кокса и обработанных при температурах 1473—3073° К, возрастает по мере увеличения температуры графитации и достигает насыщения. На рис. 127 эти результаты представлены графически. Измерения проведены при семи различных температурах.

Из графиков видно, что магнитная восприимчивость уменьшается по абсолютной величине с повышением темпера-

туры измерения, причем температура обработки, соответствующая началу насыщения, сдвигается в сторону более низких температур при повышенных температурах измерения.

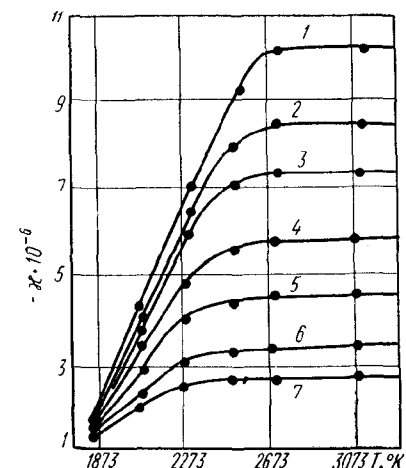


Рис. 127. Зависимость удельной магнитной восприимчивости углеродистых тел от температуры обработки при температурах измерения, °К:

1 — 77; 2 — 195; 3 — 300; 4 — 570; 5 — 820; 6 — 1040; 7 — 1280

При 77° К она равна приблизительно 2673° К, а при 1280° К эта температура на 200 град меньше, т. е. составляет 2473° К.

Исследование температурных зависимостей магнитной восприимчивости углеродистых тел показало, что она практически не зависит от температуры, если углеродистые тела обработаны при 1873° К и ниже (рис. 127).

Адамсон и Блейден [69, 70] изучили магнитные свойства мезоморфных углей, подвергнутых термической обработке в

интервале 673—2573° К. Они нашли, что диамагнитная восприимчивость бензольных и целлюлозных углей возрастает с повышением температуры обработки. Так как при этом происходит рост углеродных слоев, то, следовательно, возрастание χ можно связать с упорядочением структуры углеродистого материала.

Для бензольных углей, как и для графита, характерна отрицательная температурная зависимость χ . Целлюлозные угли, как правило, имеют положительную температурную зависимость χ , свидетельствующую о наличии парамагнитной составляющей. Целлюлозные угли, полученные при 873° К, фактически при 77° К парамагнитны.

Интересные экспериментальные данные получил Фишбах [73—75], изучая диамагнетизм пиролитических графитов. Последние получались осаждением углерода на подложку при температурах 2473—2573° К (А) и 2373° К (Б). Полученные пирографиты отжигались в атмосфере инертного газа в интервале 1773—3873° К.

Фишбах нашел, что полная магнитная восприимчивость ($\chi_n = \chi_3 + 2\chi_1$) необработанных пирографитов превосходит величину магнитной восприимчивости монокристаллических графитов. Однако термическая обработка приводит вначале к спаду полной магнитной восприимчивости до минимума (при температуре 3173° К), а затем к повышению до постоянного значения ($-22,7 \cdot 10^{-6}$). Указанное значение хорошо согла-

суется с данными Кришнана и Гангули, полученными при исследовании монокристаллов графита.

Как и ожидалось, магнитная восприимчивость в направлении, перпендикулярном плоскости осаждения, значительно превосходит магнитную восприимчивость в направлении плоскости осаждения. Обозначим их соответственно через показатели χ_3 и χ_1 .

На рис. 128 показана зависимость этих восприимчивостей и их отношения от температуры обработки пирографитов А и Б [74]. Измерения проведены при комнатной температуре.

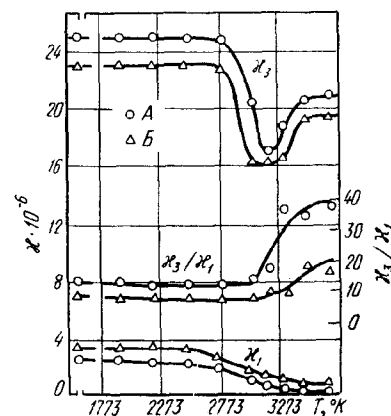


Рис. 128. Зависимость удельной магнитной восприимчивости пирографитов А и Б от температуры отжига

Фишбах считает, что необработанные образцы пирографита имеют турбостратную структуру. Об этом свидетельствуют положение и характер максимумов на микрофотометрических кривых, снятых с рентгенограмм. Удвоенное межплоско-

стное расстояние в них составляет 6,84—6,86 Å. На рентгенограммах отсутствуют линии, соответствующие косым плоскостям. Отжиг при температурах до 2873° К не привел к заметным изменениям дебаеграмм. После отжига при 3473° К получаются очень хорошие графиты. При этом удвоенное межплоскостное расстояние становится равным 6,710 Å.

Описанное упорядочение структуры пирографитов в процессе термической обработки приводит к снижению магнитной восприимчивости. Однако обнаруженный минимум на кривой χ_3 ($T_{об}$) пока не нашел истолкования. Фишбах отмечает, что пиролитический графит, полученный при 2173° К, ведет себя при обжиге несколько по-иному. Указанный минимум у этого образца отсутствует.

Пако и Маршан [14], исследуя диамагнетизм саж [64, 65] и графитов, пришли к заключению, что магнитная восприимчивость равна сумме двух составляющих, одна из которых не зависит от температуры (χ_a). Для температурнозависимой составляющей $\Delta\chi = \chi_n - \chi_a$ справедливо уравнение (X-2):

$$\Delta\chi = \Delta\chi_0 [1 - \exp(-T_0/T)],$$

где $\Delta\chi_0$ — диамагнитная восприимчивость углеродистого тела при $T = 0^\circ$ К.

Составляющая χ_a , по мнению Пако и Маршана, представляет собой минимальную

удельную восприимчивость, которой может обладать углеродистое тело с малыми размерами слоев. Этот вывод подтверждается исследованиями Пинника и Кива [67].

Маршан и др. [76] обнаружили, что цейлонский графит после измельчения становится более диамагнитным. В меньшей степени этот эффект наблюдается на мадагаскарском графите. Диамагнетизм искусственного графита при измельчении, наоборот, понижается. Термическая обработка графитов после измельчения при температурах 1273—3298° К в течение 2 ч в атмосфере аргона постепенно восстанавливала первоначальную магнитную восприимчивость.

Фишбах, Маршан и др. [74, 76] связывают увеличение диамагнетизма графита при диспергировании с возникновением ромбоэдрической структуры графита.

9. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБРАБОТКИ НА КОЭФФИЦИЕНТЫ ХОЛЛА, НЕРНСТА—ЭТТИНГСГАУЗЕНА И МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕ УГЛЕГРАФИТОВЫХ ТЕЛ

Первые работы по изучению влияния температуры графитации на коэффициент Холла углеродистых тел были проведены Доногью и Этерли, а также Пашниным. В дальнейшем подобные работы проводились многими другими исследователями [79, 83—92]. Гальваномагнитные эффекты изучали в сажах, графитирующихся

материалах и пиролитических графитах [91, 92].

Эффект Холла изучали не только на прессованных образцах, но и на порошках. На рис. 129 показаны зависимости коэффициента Холла от температуры обработки углеродистых материалов, полученные Донюгью и Этерли, а также Пашниным [83—85].

В области 1273—1673° К коэффициент Холла сильно зависит от исходных материалов и с повышением температуры обработки уменьшается, достигая минимума около 1673° К. Знак коэффициента Холла меняется здесь с положительного на отрицательный.

На предкристаллизационной стадии (1673—2300° К) коэффициент Холла углеродистых материалов быстро возрастает и достигает максимума, знак его изменяется с отрицательного на положительный. На стадии гомогенной графитации R быстро уменьшается и достигает отрицательных значений при температурах обработки выше 2773° К.

Из рис. 129 следует, что коэффициент Холла углеродистых порошков (кривая 2) в 2—3 раза больше, чем R прессованных образцов (кривая 1). Кривая (3), полученная Донюгью и Этерли, сдвинута по сравнению с кривыми (1) и (2) в сторону высоких температур обработки, что, по-видимому, можно объяснить различиями в термических обработках исследуемых тел.

Промышленные графитированные электроды разных сечений имеют отрицательный коэф-

фициент Холла. Текстура, введенная при прессовании электродов, влияет на величину R . Аналогичные кривые описаны в работах [86—90].

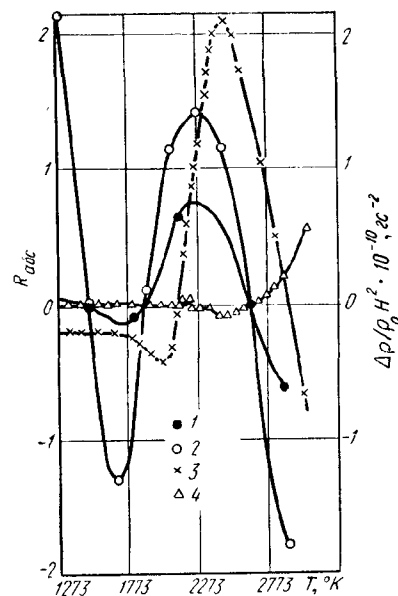


Рис. 129. Зависимость коэффициента Холла и магнитосопротивления углеродистых тел от температуры графитации

Мрозовский и Чаберский [86] исследовали влияние температуры измерения на зависимость коэффициента Холла от температуры обработки углеродистых тел. Они установили, что при повышении температуры измерения положение максимума коэффициента Холла смещается влево, т. е. в сторону более низких температур обработок (рис. 130). Как видно из приведенных кривых, абсолютная величина коэффициента Холла углеродистого тела уменьшается

с повышением температуры измерения.

Отмеченное Мрозовским и Чаберским смещение зависимости от температуры обработки при повышении температуры измерения наблюдается и в случае

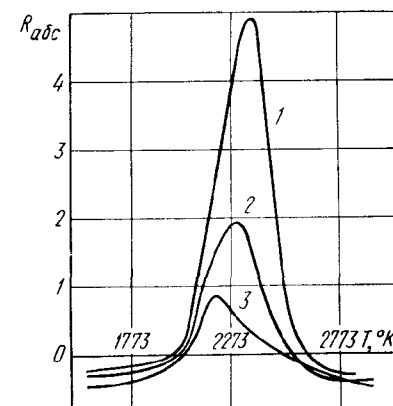


Рис. 130. Зависимость коэффициента Холла углеродистых тел от температуры обработки при трех температурах измерения, °К:

1 — 77; 2 — 300; 3 — 573

других свойств [67, 93]. Донюгью и Этерли [84] исследовали также магнитосопротивление в зависимости от температуры обработки углеродистого тела. Результаты работы приведены на рис. 129 (кривая 4).

Приблизительно до 2300° К магнитосопротивление почти не отличается от нуля. Кривая начинает отклоняться от нуля в сторону отрицательных значений при более высоких температурах обработки. Магнитосопротивление с повышением температуры графитации дости-

гает минимума, а затем меняет знак.

Хорошо графитированные образцы обладают положительным магнитосопротивлением. Такая же зависимость описана в работе [86].

Кинчин [36] измерил магнитосопротивление графитированных образцов при разных температурах. Он нашел, что в интервале 77—290° К магнитосопротивление пропорционально $H^{1.74}$. В табл. 44 приведены данные, полученные при исследовании графитированных при 2873° К образцов в поле 2140 гс, направленном перпендикулярно направлению тока. Образцы были вырезаны в направлении выдавливания (А) и в направлении, перпендикулярном оси прессования (Б).

Таблица 44

Магнитосопротивление поликристаллического графита

Температура измерения, °К	$\Delta\rho/\rho_0 \cdot 10^3$	
	А	Б
290	1,5 (6)	1,3 (4)
290	0,9	1,3 (1)*
195	1,9 (6)	1,8
77	3,8 (5)	3,4 (7)

* Напряженность поля параллельна току.

Хаузер [88] исследовал магнитосопротивление в более сильных полях. Он считает, что экспериментальные результаты, полученные им, можно описать уравнением

$$\Delta\rho/\rho_0 = kH^n. \quad (\text{X-10})$$

Численные результаты приведены в табл. 45.

Таблица 45

Магнитосопротивление графитированных материалов

Материал	Температура обработки °К	H, кэс	$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} \cdot 10^{-3}$	n
Нефтяной кокс	2873	14,8 18,7 21,3	28 41 51	1,67
	3073	14,8 18,7 21,3	24 38 46	1,79
	3273	14,8 18,7 21,3	43 62 78	1,63
Газовая сажа	3273	21,3	23	
Пламенная сажа	3273	21,3	23	

Из табл. 45 следует, что найденное значение n отличается от 1,74 (Кинчин) и не остается постоянным.

В работе автора и Пашнина [83] приведены результаты исследования поперечного эффекта Нернста—Эттингсгаузена в углеграфитовых телах. Оказалось, что коэффициент Нернста—Эттингсгаузена прессованных образцов и порошков имеет отрицательный знак. Коэффициент Нернста—Эттингсгау-

зена непрерывно возрастает по абсолютной величине с повышением температуры обработки. Для графитированных образцов он в 40 раз больше, чем для порошков. При температуре обработки 2873° К для порошков указанный коэффициент составлял $34,5 \cdot 10^{-4}$ абс. ед., а для сплошных образцов он был равен $14 \cdot 10^{-2}$ абс. ед.

Так как коэффициент Нернста—Эттингсгаузена пропорционален подвижности носителей тока [95], то возрастание коэффициента при повышении температуры графитации можно рассматривать как результат возрастания подвижности носителей тока, идущего параллельно росту кристаллитов графита.

Отрицательный знак коэффициента Нернста—Эттингсгаузена исследованных материалов связывается с наличием в них носителей зарядов двух знаков [83].

Малая величина коэффициента Нернста—Эттингсгаузена порошков графита по сравнению с величиной коэффициента сплошных графитированных образцов может быть объяснена уменьшением подвижности носителей тока при диспергировании материала. Однако зависимость коэффициента Нернста—Эттингсгаузена от степени дисперсности порошка не исследовалась.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дорфман Я. Г. Диамагнетизм и химическая связь. Физматгиз, 1961.
2. Неницеску К. Д. Органическая химия, т. I. ИЛ, 1962.
3. Мюллер Е. Новые воззрения в органической химии. ИЛ, 1960.
4. Krishnan K. S., Ganguli N. Nature, 1937, v. 139, p. 155.
5. Ganguli N., Krishnan K. S. Proc. Roy. Soc., 1941, v. 177A, № 969—971, p. 168.
6. Ariyama K., Mase S. Progr. Theoret. Phys., 1954, v. 12, № 2, p. 246.
7. Mase S. J. Phys. Soc. Japan, 1958, v. 13, № 6, p. 563.
8. Hove J. E. Phys. Rev., 1955, v. 100, № 2, p. 645.
9. Dutta A. K. Physica, 1958, v. 24, № 5, p. 343.
10. McClure J. W. Phys. Rev., 1960, v. 119, № 2, p. 606.
11. McClure J. W. J. Chim. Phys. et phys.-chim. biol., 1960, v. 57, № 10, p. 859.
12. Haering R. R., Mrozowski S. Progr. Semiconductors, 1960, v. 5, L., p. 273.
13. Poquet E., C. R. Acad. Sci., 1963, v. 257, № 9, p. 1612.
14. Pascault A., Marchanda. C. R. Acad. Sci., 1955, v. 241, p. 489.
15. Ganguli N. Phil. Mag., 1936, v. 21, № 140, p. 355.
16. Schoenberg D. Phil. Trans. Roy. Soc., 1952, v. A245, p. 1.
17. Berlincourt T. G., Steele M. C. Phys. Rev., 1955, v. 98, № 4, p. 956.
18. McClure J. W. Phys. Rev., 1957, v. 108, № 3, p. 612.
19. McClure J. W. Proc. 4th Conf. Carbon, 1960, p. 177, 93.
20. Williamson S. J. a. o. Phys. Rev., 1965, v. 140, № 4A, p. 1429.
21. Williamson S. J. a. o. Carbon, 1966, v. 4, № 1, p. 29.
22. Spry W. J., Scherer P. M. Phys. Rev., 1960, v. 120, № 3, p. 826.
23. Mildred S. a. o. Carbon, 1966, v. 3, № 4, p. 465.
24. Лифшиц И. М., Косевич А. М. ЖЭТФ, 1955, т. 29, № 6 (12), с. 730.
25. Лифшиц И. М., Погорелов А. В. ДАН СССР, 1954, т. 96, № 6, с. 1143.
26. Woollam J. A. Phys. Letters, 1970, v. A32, № 2, p. 115.
27. Schroeder P. R. a. o. Phys. Rev. Letters, 1968, v. 20, № 23, p. 1292.
28. Soule D. E. a. o. Phys. Rev., 1964, v. 134, № 2A, p. 453.
29. Азбель М. Я., Канер Э. Я. ЖЭТФ, 1957, т. 32, № 4, с. 896.
30. Galt J. K. a. o. Phys. Rev., 1956, v. 103, № 5, p. 1586.
31. Galt J. K. a. o. Proc. 3rd Conf. Carbon, 1959, p. 193.
32. Lax B., Zeiger H. J. Phys. Rev., 1957, v. 105, № 5, p. 1466.
33. Nozieres P. Phys. Rev., 1958, v. 109, № 5, p. 1510.
34. Williamson S. J. a. o. Solid-State Comm., 1966, v. 4, № 1, p. 37.
35. Inoue M. J. Phys. Soc. Japan, 1962, v. 17, № 5, p. 808.
36. Kinchin G. H. Proc. Roy. Soc., 1953, v. 217, № 1128, p. 9.
37. Johnston D. F. Phys. Rev., 1954, v. 93, № 6, p. 1420.
38. Johnston D. F. Proc. Roy. Soc., 1955, v. A227, № 1170, p. 359.

39. Arnold R. Z. f. angewandte Physik, 1955, Bd 7, H. 9, S. 453.
40. Soule D. E. Phys. Rev., 1958, v. 112, № 3, p. 708.
41. McClure J. W. Phys. Rev., 1958, v. 112, № 3, p. 715.
42. Uemura Y., Inoue M. J. Phys. Soc. Japan, 1958, v. 13, № 4, p. 382.
43. Архипов П. Г. и др. ЖЭТФ, 1963, т. 44, № 6, с. 1964.
44. Лихтер А. И., Кечин В. В. ФТТ, 1963, т. 5, № 11, с. 3067.
45. Takeya K. a. o. Repts. Univ. Electro-Communs. Sci. and Technol., 1963, № 15, p. 55.
46. Delhaes P., Marchand A. C. r. Acad. Sci., 1964, v. 259, № 1, p. 123.
47. Soule D. E. IBM j. Res. and Developm., 1964, v. 8, № 3, p. 268.
48. Bhattacharya R. Indian. J. Phys., 1965, v. 39, № 4, p. 163.
49. Montet G. L. Nucl. Sci. and Engng., 1963, v. 15, № 1, p. 69.
50. Blackman L. C. F. Research, 1960, v. 13, № 11, p. 441.
51. Soule D. E. Phys. Rev., 1958, v. 112, № 3, p. 698.
52. Berlincourt T. G. Logan, Phys. Rev., 1954, v. 93, № 2, p. 348.
53. Bhattacharya R. Indian. J. Phys., 1965, v. 39, № 2, p. 53.
54. Takeya K. a. o. Phys. Rev. Letters, 1965, v. 15, № 3, p. 110.
55. Takeya K. a. o. Phys. Rev. Letters, 1965, v. 15, № 3, p. 111.
56. Saunders G. A. Appl. Phys. Letters, 1964, v. 4, № 8, p. 138.
57. Wright D. A. Brit. J. Appl. Phys., 1963, v. 14, № 6, p. 329.
58. Mills J. J. a. o. Brit. J. Appl. Phys., 1965, v. 16, № 4, p. 479.
59. Goldsmid H. J., Lacklison D. E. Brit. J. Appl. Phys., 1965, v. 16, № 4, p. 573.
60. Цидильковский И. М. Термагнитные явления в полупроводниках. Физматгиз, 1960.
61. Mrozowski S. Phys. Rev., 1950, v. 80, № 1, p. 123.
62. McClelland J. D., Donoghue J. J., Phys. Rev., 1952, v. 85, № 4, p. 768.
63. Eatherly W. P., McClelland J. D. Phys. Rev., 1953, v. 89, № 3, p. 661.
64. Marchand A. Compt. Rend., 1954, v. 238, № 16, p. 1645.
65. Marchand A. Compt. Rend., 1954, v. 239, № 23, p. 1609.
66. Pinnick H. T. Phys. Rev., 1954, v. 94, № 2, p. 319.
67. Pinnick H. T., Kiive P. Phys. Rev., 1956, v. 102, № 1, p. 58.
68. Hove J. E., McClelland J. D. J. Chem. Phys., 1957, v. 26, № 5, p. 1028.
69. Adamson A., Blayden H. E. Industr. Carbon. a. Graphite, L., 1958, p. 28.
70. Adamson A., Blayden H. E. Proc. 3rd Conf. Carbon, 1959, p. 147.
71. Kiive P., Mrozowski S. Proc. 3rd Conf. Carbon, 1959, p. 165.
72. Nonda H. Proc. 3rd Conf. Carbon, 1959, p. 159.
73. Fischbach D. B. Phys. Rev., 1961, v. 123, № 5, p. 1613.
74. Fischbach D. B. Proc. Fifth Conf. Carbon, 1963, v. 2, p. 27.
75. Marchand A. a. o. J. Chim. phys. et phys.-chim. biol., 1962, v. 59, № 11—12, p. 1259.
76. Marchand A. a. o. Compt. Rend., 1962, v. 255, № 8, p. 1257.
77. Poquet E. J. Chim. phys. et phys.-chim. biol., 1963, v. 60, № 4, p. 566.
78. Pasault A. a. o. Compt. Rend., 1965, v. 260, № 19, p. 4999.
79. Уббеллоде А. Р., Льюис Ф. А. Графит и его кристаллические соединения. Изд-во «Мир», 1965.
80. Кунин Н. Ф., Шулепов С. В. ДАН СССР, 1955, т. 104, № 3, с. 401.
81. Ученые записки Челябинского пединститута, 1958, т. 5, вып. 1, с. 181, 159.
82. Ярмочкина Н. М., Шулепов С. В. В сб. «Вопросы физики твердого тела». Челябинск. Изд. Челябинского пединститута, 1966, с. 35.
83. Шулепов С. В., Пашнин М. И. Изв. вузов. Физика, 1962, № 2, с. 34.
84. Donoghue J. J., Eatherly W. P. Rev. Scient. Instr., 1951, v. 22, № 7, p. 513.
85. Eatherly W. P. Phys. Rev., 1952, v. 85, № 4, p. 768.
86. Mrozowski S., Chaberski A. Phys. Rev., 1956, v. 104, № 1, p. 74.
87. Hauser O. Z. phys. Chem. (DDR), 1956, Bd 205, № 4, S. 241.
88. Hauser O. Z. phys. Chem., 1959, Bd 210, № 3—4, S. 151.
89. Pasault A. a. o. J. Chim. phys. et phys.-chim. biol., 1960, v. 57, № 10, p. 892.
90. Нагорный В. Г., Островский В. С. Химия твердого топлива, 1970, № 1, с. 110.
91. Клейн К. А. В сб. «Органические полупроводники». Изд-во «Мир», 1965, с. 196.
92. Фиалков А. С. и др. Успехи химии, 1965, т. 34, № 1, с. 133.
93. Плечев В. Н., Шулепов С. В. Изв. вузов, физика, 1965, № 5, с. 90.
94. Дайбов А. З., Цидильковский И. М. ЖТФ, 1955, т. 25, № 4, с. 742.
95. Мочан И. В. ЖТФ, 1955, т. 25, № 6, с. 1003.

Оглавление

Предисловие 3

Глава I

Атом углерода и характеристика его связей

1. Атом углерода 5
2. Валентные состояния атома углерода 7
3. Характеристика углерод-углеродных связей 10
4. Диаграмма состояния углерода 16
- Литература 19

Глава II

Структуры углеграфитовых материалов

1. Общие замечания 20
2. Описание идеальных структур графита 22
3. Дефекты в реальных структурах графита 27
- Литература 34

Глава III

Особенности промышленного способа производства углеграфитовых материалов и пути его совершенствования

1. Схема производства углеграфитовых материалов 36
2. Факторы, влияющие на процесс графитации 44
3. Формирование плотности и пористости углеграфитовых материалов 50
4. Структурная неоднородность коксов и ее влияние на качество углеграфитовых материалов 52
5. О дефектах микростроения искусственного графита 55
- Литература 58

Глава IV

Механические свойства углеграфитовых материалов

1. Предварительные замечания 61
2. Модули и постоянные упругости кристаллов графита . . . 64
3. Упругие свойства поликристаллических графитов 66
4. Влияние температуры обработки на модули упругости углеродистых материалов 70
5. Сжимаемость графита и прочность углеграфитовых материалов 73
6. Антифрикционные свойства и износ углеграфитовых материалов 78
7. Заключение 82
- Литература 83

Глава V

Тепловые свойства углеграфитовых материалов

1. О теплоемкости твердых тел 85
2. Теплоемкость слоистых структур 88
3. Теплоемкость графитов при низких температурах 92
4. Теплоемкость графитов при высоких температурах . . . 100
5. Влияние температуры и времени обработки на теплоемкость углеродистых материалов . . 102
6. Влияние температуры на теплоемкость переходных форм углерода 105
7. Применение метода подобия для вычисления высокотемпературной теплоемкости углеродистых веществ 106
8. Тепловое расширение гексагональных кристаллов . . . 109
9. Тепловое расширение графитов 112
10. Влияние температуры обработки на тепловое расширение углеродистых материалов . . . 117

11. Теплопроводность монокристаллического и пиролитического графитов при низких температурах 122
12. Теплопроводность поликристаллических графитов . . . 129
13. Влияние температуры обработки на теплопроводность углеродистых материалов . . . 133
- Литература 135

Глава VI

Термодинамика процесса графитирования

1. Общие замечания 138
2. О молекулярном механизме процесса графитации 139
3. Энтропия как характеристическая функция состояния углеграфитового тела 147
4. Тепловая теорема Нерста и остаточная энтропия углеграфитовых материалов 149
5. Зависимость энтропии углеграфитовых материалов от температуры 152
6. Энтальпия углеродистых веществ 156
7. Энтальпия графита 158
8. Влияние высокотемпературной обработки на теплоту сгорания углеродистых материалов 160
9. Влияние облучения и механического диспергирования на энтальпию углеграфитовых материалов 162
10. Зависимость энтальпии углеграфитовых материалов от температуры 165
11. Влияние высокотемпературной обработки углеродистых тел на приращение их термодинамического потенциала Гиббса 169
12. Термодинамические условия для самопроизвольного протекания процессов графитообразования 172
13. Процесс графитации как размытый фазовый переход первого рода 175
- Литература 178

Глава VII

Кинетика процесса графитирования

1. Введение 181
2. Влияние времени изотермической выдержки на свойства углеграфитовых материалов . . . 182
3. Уравнение изотермы графитации 189
4. Энергия и энтропия активации 190
- Литература 192

Глава VIII

Электропроводность углеграфитовых материалов

1. Введение 192
2. Электропроводность монокристаллического графита 195
3. Зависимость электропроводности углеродистых материалов от температуры обработки . . . 198
4. Влияние температуры на электропроводность углеграфитовых материалов 202
5. Влияние давления на электропроводность углеграфитовых тел 208
- Литература 209

Глава IX

Термоэлектрические свойства углеграфитовых материалов

1. Введение 212
2. Термоэлектродвижущая сила монокристаллов графита . . . 212
3. Зависимость термо-э. д. с. пресованных углеродистых материалов от температуры их обработки 215
4. Влияние величины зерна и механического размола на термо-э. д. с. углеграфитовых порошков 218
5. Влияние температуры на термо-э. д. с. углеграфитовых материалов 221
6. Влияние радиационных нарушений в графите на его термо-э. д. с. 224
7. Влияние хемосорбции кислорода на термо-э. д. с. графита 226
- Литература 228

Глава X

Гальваномагнитные
и термомагнитные свойства
углеграфитовых материалов

1. Введение	230	7. Эффект Нернста—Эттингсгау- зена	241
2. Магнитная восприимчивость	231	8. Влияние температуры обработ- ки на магнитную восприимчи- вость углеграфитовых тел . . .	243
3. Эффект де Хааза—ван Альфена	233	9. Влияние температуры обработ- ки на коэффициенты Холла, Нернста—Эттингсгаузена и маг- нитосопротивление углеграфи- товых тел	245
4. Циклотронный резонанс . . .	235	Литература	249
5. Эффект Холла	236		
6. Магнитосопротивление и эффект Шубникова—де Хааза	238		

СЕРГЕЙ ВАСИЛЬЕВИЧ ШУЛЕПОВ

ФИЗИКА УГЛЕГРАФИТОВЫХ
МАТЕРИАЛОВ

Редактор издательства Г. Л. Позднякова
Технический редактор В. В. Михайлова
Переплет художника Е. Н. Волкова

Сдано в набор 14/1 1972 г.

Подписано в печать 21/VI 1972 г. Т-10494

Формат 60×90^{1/16} Бумага типографская № 1

Печ. л. 16. Уч.-изд. л. 17,35

Тираж 2000 экз. Заказ 1465. Цена 1 р. 98 к.

Издательство «Металлургия», 119034, Москва,
2-й Обыденский пер., 14

Ленинградская типография № 6 Главполиграф-
прома Комитета по печати при Совете Министров
СССР, 193144, Ленинград, ул. Моисеенко, 10