



им. Д. И. Менделеева

**МИНИСТЕРСТВО
ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

Т. В. Комарова, С. В. Вержичинская

УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Москва

2012

Министерство образования и науки Российской Федерации
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

Т. В. Комарова, С. В. Вержичинская

УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Допущено учебно-методическим объединением по образованию в области химической технологии и биотехнологии в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению «Химическая технология»

Москва

2012

УДК 661.6
ББК 35.512.я7
К63

Рецензенты:

Доктор химических наук, профессор кафедры Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева

Ю. Е. Дорошенко

Доктор технических наук, профессор, научный консультант ООО «ГОРТОП»

А.И. Лутков

Комарова Т. В.

К 63 Углеродные материалы: учеб. пособие / Т. В. Комарова, С. В. Вержичинская. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. – 192 с.
ISBN 978-5-7237-1040-5

Рассмотрен широкий спектр как природных, так и искусственных углеродных материалов, приводятся их характеристики, структура и свойства. Достаточно подробно изложена технология получения и переработки углеродных материалов. Пособие включает в себя как технологию получения традиционных углеродных материалов (электроды, кокс, пек, сажа и т.д.), так и более современную технологию получения расширенного графита, модифицированного графита, алмазов, углеродных волокон, конструкционных углеродных материалов.

Излагаемый материал сопровождается описанием аппаратов и соответствующим оборудованием. Большое внимание в пособии уделено технологии получения углеродных волокон, а также композиционным материалам, созданным на их основе.

Предназначается для студентов вузов направления «Химическая технология».

УДК 661.6
ББК 35.512.я7

Учебное издание
КОМАРОВА Татьяна Владимировна
ВЕРЖИЧИНСКАЯ Светлана Владимировна
УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
Редактор Р. Г. Чиркова

Подписано в печать 20.11.2012. Формат 60x84 1/16

Усл.печ.л. 12,79. Уч.-изд. л. 11,16. Тираж 150 экз.

Заказ

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

Издательский центр

Адрес университета и издательского центра

125047 Москва, Миусская пл., 9

ISBN 978-5-7237-1040-5

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ	6
1.1. Твердые природные наполнители	6
1.1.1. Графит.....	6
1.1.2. Антрацит.....	11
1.1.3. Термоантрацит	14
1.2. Искусственные углеродные наполнители	15
1.2.1. Нефтяные коксы.....	15
1.2.2. Кокс пековый электродный	28
1.2.3. Каменноугольный кокс	30
1.2.4. Сланцевый кокс	32
1.2.5. Технический углерод.....	34
1.3. Связующие вещества	40
1.3.1. Каменноугольный пек	40
1.3.2. Синтетические смолы.....	50
2. ПРОИЗВОДСТВО УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	53
2.1. Прокаливание	56
2.2. Прессование	61
2.3. Обжиг.....	63
2.4. Графитация.....	70
3. КОНСТРУКЦИОННЫЕ УГЛЕГРАФИТОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ	76
3.1. Терморасширенный графит.....	76
3.2. Рекристаллизованный и силицированный графиты	83
3.2.1. Рекристаллизованный графит	83
3.2.2. Силицированные графиты	90
3.3. Стеклоуглерод	93
3.4. Пиролитический углерод.....	96
4. ПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ АДСОРБЕНТЫ.....	102
5. СИНТЕТИЧЕСКИЕ АЛМАЗЫ.....	110
6. УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ	118
6.1. Получение углеродных волокнистых материалов на основе гидратцеллюлозного волокна	120

6.2. Получение углеродных волокнистых материалов на основе полиакрилонитрила.....	125
6.3. Принципы получения углеродного волокнистого материала из неволокнистого углеродсодержащего сырья	130
6.3.1. Формование волокна	130
6.3.2. Поливинилспиртовое волокно	134
6.3.3. Получение углеродных волокон из пеков.....	135
6.3.4. Получение углеродных волокон из фенольных смол.....	137
6.3.5. Получение углеродных волокон из волокна саран	138
7. ТЕХНОЛОГИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВОЛОКНИСТЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ	139
7.1. Полимерные композиционные материалы.....	149
7.1.1. Связующее в полимерных композиционных материалах	149
7.1.2. Наполнители в полимерных композиционных материалах.	153
7.1.3. Технология получения изделий из полимерных композиционных материалов.....	164
7.2. Углерод-углеродные композиционные материалы	172
Технология уплотнения углерод-углеродных композиционных материалов углеродом	173
8. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	180
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	190
ИСПОЛЬЗУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	191

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе углерода занимают особое место в различных отраслях народного хозяйства благодаря уникальному набору физических и химических свойств. Основные из них: малый удельный вес, высокая температура сублимации (порядка 3900 К), отсутствие плавления и низкое давление паров углерода, химическая инертность во многих коррозионно-активных средах, малое значение коэффициента термического расширения, высокие значения сопротивления термическим ударам, абразивному износу, несмачиваемость расплавленными металлами и шлаками, способность к механической обработке и созданию изделий сложных форм, возможность сохранения механических свойств при температурах до 1973 К, возможность получения изделий с заданными показателями пористости или плотности, способность к созданию материалов с высокоразвитой поверхностью, широким диапазоном удельной электропроводности, уникальные антифрикционные и электроконтактные свойства, способность к созданию материалов особо высокой чистоты, широко используемый в ядерных установках эффект замедления скорости движения нейтронов, получение высокотемпературных конструкционных деталей, теплоизоляции, эксплуатируемых в интервале от нескольких сотен до 3500 К – таков неполный перечень характеристик углеродных материалов, которые делают их незаменимыми в металлургии, электроэнергетике, химии, машиностроении, ракетно-космической технике, атомной энергетике. Сочетание прочности стали с легкостью пластмасс, непревзойденная жаростойкость, биологическая совместимость с живой материей, возможность создания уникальных деталей сложнейшей конфигурации – все это позволяет использовать материалы на основе углерода в медицине (искусственный клапан сердца, протезы суставов и костей) и спорте (ракетки для тенниса).

1. СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

1.1. Твердые природные наполнители

1.1.1. Графит

Графит является аллотропной модификацией углерода наряду с алмазом, карбином и аморфным углеродом. Аморфный углерод имеет турбостратную разупорядоченную структуру мелкокристаллического графита. Подобную структуру можно встретить в саже или активированном угле. В период с 1991 по 2004 год были открыты фуллерены (каркасные однослойные сферические образования углеродного состава с C_{20} до C_{60} , C_{70} и т.д.), нанотрубки (каркасные одно- и многослойные цилиндрические образования углерода, прямые или спиралевидные) и графены (однослойные плоские образования углерода, по сути тождественные одной базисной плоскости идеального кристалла графита).

Графит – единственная термодинамически устойчивая в обычных условиях аллотропная модификация углерода. Он представляет собой жирное на ощупь вещество от черного до темно-серого цвета с металлическим блеском (в зависимости от дисперсности и происхождения).

Основные морфологические виды графита: чешуйчатый, плотнокристаллический (комовый) и аморфизированный. Чешуйчатые графиты делят на крупно-, средне- и мелкочешуйчатые. Различают их и по толщине чешуйки.

Кристаллы графита имеют слоистую структуру. Атомы углерода в кристаллической решетке графита расположены в углах шестиугольников бесконечных базисных плоскостей. Базисные плоскости смещены относительно друг друга на 0,1415 нм (1,415 Å). Межслоевое расстояние (d_{002}) обычно равно 0,335 нм (~3,35 Å) (рис. 1.1). Атомы углерода базисных плоскостей связаны прочными ковалентными связями. Между базисными плоскостями (слоями) действуют слабые связи Ван-дер-Ваальса.

Существует две полиморфные модификации графита: гексагональная и ромбоэдрическая. Чередование слоев в гексагональной кристаллической решетке можно представить как АВАВ (второй слой смещен относительно первого на 0,1415 нм, как изображено на рис. 1.1).

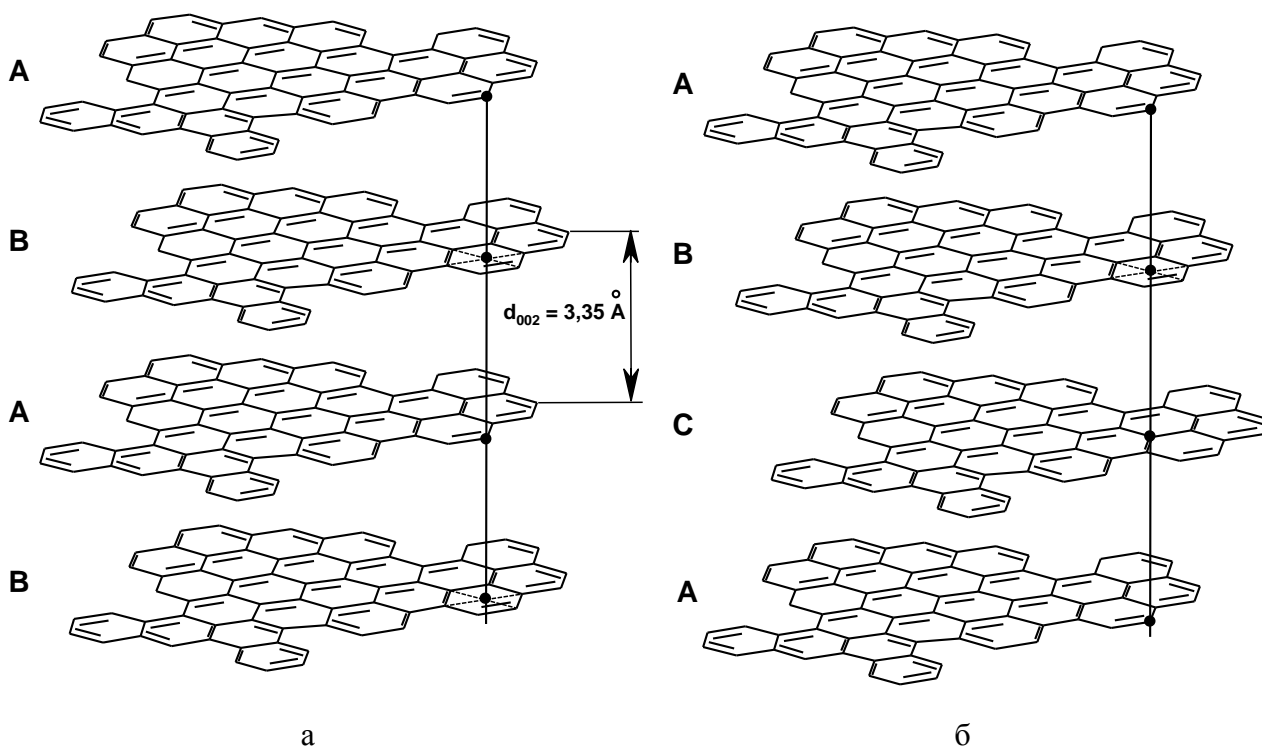


Рис. 1.1. Схема кристаллической решетки графита:

А – гексагональная, б – ромбоэдрическая

Чередование слоев в ромбоэдрической решетке – ABCAC (третий слой, слой С, смещен относительно второго слоя В в том же направлении на 0,1415 нм). Наиболее распространена в природе гексагональная модификация. Содержание ромбоэдрической модификации в графите может быть от 4 до 30 % в зависимости от типа месторождения (как правило 4 – 5 %). Относительное содержание этой модификации может изменяться при механических и химических обработках. Физические и химические свойства обеих модификаций очень близки.

В кристаллической решетке графита атом углерода находится в состоянии sp^2 -гибридизации и образует 3 σ -связи и 1 π -связь. Именно наличием π -электронов обусловлены свойства графита, приближающие его к металлам (металлический блеск, электропроводность и др.).

Слоистой структурой графита обусловлена анизотропия твердости, теплопроводности, электропроводности, оптических и иных физических свойств.

При обычных условиях графит химически инертен. При достаточно высоких температурах он реагирует со многими элементами, проявляя восстановительные свойства. С большинством металлов, бором и кремнием графит образует карбиды. С водородом графит начинает реагировать при 1200 °С, со

фтором – выше 900 °С. При пропускании электрического разряда между угольными электродами в атмосфере азота образуется циан. Температура начала взаимодействия графита с кислородом воздуха по разным источникам различна: от 400 до 600 °С (вероятно, в зависимости от степени дисперсности).

Искусственные графиты обычно получают из нефтяного кокса (наполнителя) и каменноугольного пека (связующего). Вместо каменноугольного пека в качестве связующего могут быть использованы синтетические смолы, например, фурановые или фенольные. При необходимости введения добавок применяют природный графит и сажу. Формование заготовок осуществляют методом экструзии или прессования. Полученные заготовки подвергают ступенчатой термообработке без доступа воздуха для карбонизации (до 1300 – 1500 °С) и, затем, графитация (до 2400 – 2700 °С).

Разновидностью искусственного графита является пирографит, получаемый медленным осаждением на нагретой до ~2500 °С поверхности углерода при термическом разложении углеводородов. Пирографит практически не обладает пористостью, ему присуща анизотропия свойств.

Возможно получение искусственного графита методом нагревания антрацита до высоких температур (~2200 °С) без доступа воздуха и некоторыми другими методами. Применяют искусственный графит в основном в ядерной энергетике.

Примеси в графите. Графиты природного происхождения всегда содержат примеси. Графитовые руды в зависимости от типа месторождения в качестве примесей могут содержать почти всю таблицу Менделеева. Основными сопутствующими минералами графитовых руд являются слюды и другие алюмосиликаты (мусковит, каолин, ортоклаз, микровермикуллит, цеолиты и т.д.), кварц, сульфиды железа (моносulfит, марказит, пирит), оксиды железа, рутил, апатиты, кальцит и многие другие. Причем чешуйки графита могут прорасти частицами слюды.

К перечисленным примесям следует добавить также адсорбированные газы, такие как N₂, H₂, CO₂, CO, CH₄, NH₃, H₂S, а также H₂O. Хемосорбированный O₂ на поверхности кристаллитов графита образует так называемую «окись графита» (синоним «графитовая кислота»). Многие адсорбаты достаточно сложно удалить из графита. Например, H₂ может быть десорбирован при температурах выше 900 °С, диоксид углерода – около 600 °С, CO – при более высоких темпе-

ратурах. Считается, что хемосорбированный кислород никогда не может быть полностью удален с поверхности ни при помощи вакуума, ни при нагревании; при высоких температурах он удаляется в виде CO и CO₂. С точки зрения многих исследователей некоторые свойства графита, зависящие от способности частиц к слипанию, например, такие как пластичность графитовых порошков (особенно природных тонкочешуйчатых) и антифрикционные свойства, обусловлены большей частью наличием адсорбционных пленок. Механизм этого явления не изучен до сих пор. При полном (или почти таковом) удалении адсорбированных веществ с поверхности кристаллитов графита, например, в глубоком вакууме, он не только теряет свои пластичные свойства, но и претерпевает структурные изменения вплоть до перехода в аморфное (сажеподобное) состояние.

К техногенным примесям, приносимым в процессе очистки графитовых руд, следует отнести большей частью хлорид-ионы или фторид-ионы.

Очистку природного графита от примесей проводят различными способами: с использованием высоких температур (скорость испарения графита значительно ниже скорости испарения многих примесей), вакуума, реакций хлорирования и фторирования и т.д. Для получения наиболее чистых минеральных графитов используют комбинированные способы, многостадийную очистку, что, естественно, значительно сказывается на стоимости таких сортов графита. Наиболее дешевый и, следовательно, наиболее распространенный – способ, основанный на применении кислот (соляной или плавиковой).

Самые чистые из искусственных графитов – спектральный и ядерный графиты. Для последних из упомянутых в зависимости от марки содержание основных примесей лимитируется в следующих пределах: зольность – 0,035 – 0,170 %; Са – 0,01–0,05 %; Fe – < 0,01 %; Ti – < 0,01 %. Такие высокие требования к чистоте материала обусловлены областью применения. Использование графита в ядерной технике объясняется следующими его качествами: распространенностью, удовлетворительными замедляющими свойствами и малым сечением захвата нейтронов: $(0,0032 \pm 0,0002) \cdot 10^{24}$ см². Многие сопутствующие примеси обладают высоким сечением захвата нейтронов и значительно ухудшают ядерно-технические свойства графита. Для эмиссионного спектрального анализа используют графит с еще меньшим содержанием примесей (требования к аналитической чистоте материала).

Очевидно, что условия применения будут диктовать требования к чистоте и кристаллической структуре графита.

К важнейшим свойствам графита в технологии производства электродов и антифрикционных материалов относят жирность и пластичность. Жирность обратно пропорционально связана с коэффициентом трения. Чем крупнее кристаллиты и чем совершеннее они ориентированы в одной плоскости, тем меньше коэффициент трения. Пластичность графита обусловлена его способностью прилипать к твердым поверхностям.

Механическая прочность изделий из графита в значительной степени зависит от дисперсной структуры. Крупнокристаллические графиты очень мягки вследствие легкости расщепления по плоскостям спайки. Изделия из этих графитов имеют низкую механическую прочность и твердость. Все графитовые материалы классифицируются по дисперсной структуре, поскольку она определяет промышленное применение графитов.

Графиты разделяются на две большие группы:

- явнокристаллические;
- скрытокристаллические.

Внутри каждой группы графитовые материалы разбиваются на отдельные виды в зависимости от взаимного расположения кристаллитов.

К явнокристаллическим относятся графиты, состоящие из кристаллитов со средней величиной больше 10^{-6} м, т.е. видимых невооруженным глазом и под микроскопом. К явнокристаллическим графитам относятся чешуйчатые и плотнокристаллические натуральные графиты, а также доменный графит, который выкристаллизовывается из чугуна во время его охлаждения. Скрытокристаллические графиты иногда называют аморфными. Они состоят из кристаллитов, имеющих величину от 10^{-6} до 10^{-8} м.

В промышленности натуральные графиты получают из природных руд. Руды явнокристаллических графитов обогащают методом флотации. Они обогащаются сравнительно хорошо и дают концентраты с зольностью 5 – 10 мас. %

Главным показателем качества промышленных марок графита служат зольность и гранулометрический состав. Если речь идет о графитах различных месторождений, то между собой они различаются и по другим свойствам.

Как было сказано выше, натуральные графиты содержат примеси минералов, удаленных из них при обогащении руд. Этими минералами являются силикаты и кальцит. Из силикатов наиболее постоянной примесью является слюда. Из примесей, вносимых при обогащении графитовых руд, следует упомянуть масло, металлическое и окисленное железо, попадающее в графит во время размола в мельницах. Эти примеси не оказывают заметного влияния на такие свойства графитовых материалов, как электропроводность и способность пластифицировать электродную массу, если их количество не превышает 10 мас. %. Однако они могут оказать отрицательное воздействие при производстве антифрикционных изделий.

При получении электродов введение графита в электродную массу улучшает ее пластичность, обеспечивает получение более плотных изделий. Введение графита даже в количестве 4 – 6 % мас. увеличивает электропроводность, теплопроводность, термостойкость электродов.

В качестве огнеупорного материала графит применяется главным образом вследствие большой термической и химической стойкости и хорошей теплопроводности.

1.1.2. Антрацит

Антрацит является основным компонентом угольных электродов и разнообразных угольных блоков для кладки и футеровки печей. Антрацит применяется в электродном производстве после длительной термообработки при 2500 °С в электрических печах в виде термоантрацита. Основные требования к качеству этого вида сырья – высокая электропроводность, механическая прочность, термическая стойкость, низкая зольность и сернистость. Некоторые сорта антрацита используются в производстве искусственного графита.

Антрациты относятся к наиболее метаморфизованным углям. Они имеют высокую плотность (1,4 – 1,7 г/см³), более блестящи и прочны по сравнению с каменными углями. Содержание углерода в них достигает 92 – 97 мас. %, выход летучих веществ 2 – 8 мас. %. Антрациты разного происхождения значительно различаются по степени метаморфизма и по дисперсной структуре. Чем больше степень метаморфизма, тем меньший выход летучих дает антрацит при прокаливании, тем больше удельный вес, твердость и ниже пористость.

Антрацит обладает наилучшей электропроводностью по сравнению с другими типами углей, причем электропроводность находится в прямой зави-

симости от степени метаморфизма антрацита, а, следовательно, от содержания в нем углерода.

Структурные различия антрацитов состоят в большем или меньшем развитии у них слоистости. По этому признаку их делят на массивные, крупно-слоистые и тонкослоистые.

Со степенью метаморфизма и дисперсной структурой связаны чрезвычайно важные технические свойства антрацитов – поведение их при измельчении и нагреве.

При измельчении распад происходит прежде всего на элементы отдельности – свойства антрацита раскалываться по определенным поверхностям, образуя отдельные куски определенной формы (форма отдельности). Затем разрушаются слабые структурные элементы – многозольные прослойки, по которым и распадаются куски. При дальнейшем измельчении разрушаются более прочные элементы структуры. Эти соотношения определяют форму зерен при каждой степени измельчения и распределение их по величине.

В связи с этим существенное значение приобретает слоистость антрацита. Антрациты массивного сложения при измельчении дают преимущественно изометрические зерна с приблизительно одинаковыми размерами по трем взаимно перпендикулярным направлениям. Слоистые же антрациты легче раскалываются вдоль слоев и поэтому дают пластинчатые и продолговатые (анизометрические) зерна. Форма зерен зависит от степени измельчения. Один и тот же антрацит может давать при крупном измельчении пластинчатые куски, а при среднем и тонком измельчении – изометрические зерна. У антрацитов чаще всего встречаются следующие формы отдельности: призматическая, пирамидальная и столбчатая. Отдельность обнаруживается в виде определенной системы трещин отдельности, ориентированных в плоскости наслоения и перпендикулярных к ней, которые не всегда могут быть непосредственно обнаружены. В зависимости от распределения и степени выраженности этих трещин наблюдают отдельности: пластинчатую и столбчатую различных размеров.

Под микроскопом шлиф антрацита массивного строения выглядит как зеркальная поверхность со слабо выраженной трещиноватостью. Шлиф антрацита тонкослоистого или мелкозернистого строения показывает рельефно выраженную трещиноватость. Трещины расположены правильной сеткой.

Антрациты массивного строения, трещиноватость которых по плоскостям наложения почти незаметна до прокаливания, становятся после прокаливания более трещиноватыми, чем антрациты мелкозернистого строения.

При нагревании антрациты склонны к растрескиванию, причем, чем быстрее поднимается температура, тем резче проявляется растрескивание. При одной и той же скорости нагревания разрушение антрацита тем больше, чем меньше степень его метаморфизма. Это объясняется различной теплопроводностью, которая различается у антрацитов разного удельного веса, или, что то же, разной степени метаморфизма и увеличивается с ростом последней. Антрацитами, обладающими наибольшей термической стойкостью, т.е. наименее разрушающимися при тепловом ударе, являются высоко метаморфизованные антрациты с удельным весом органической массы более 1,46, что соответствует истинному удельному весу 1,50 и более.

Существенное значение имеет тектоническая нарушенность антрацитового пласта, которая обуславливает трещиноватость, отдельность и перемятость антрацита. Тектонически сильно нарушенные антрациты нетермостойки.

Вследствие слоистости и тектонической нарушенности термостойкость антрацитов зависит от величины кусков. У одного и того же антрацита крупные куски могут легко распадаться при нагревании на куски более мелкие, чем величина отдельности.

Углеграфитовая промышленность использует для фабрикации изделий антрациты, содержащие зольные примеси не выше 5 мас. %. Зола неравномерно распределена в объеме куска антрацита. Только небольшая часть зольных составляющих антрацита распределена равномерно в углистом веществе, в основном зольность обуславливается наличием минеральных включений в виде прослоек и вкраплений. В составе золы содержатся оксиды кремния, алюминия, железа и незначительное количество щелочных и щелочноземельных элементов. При измельчении куски распадаются преимущественно по слоистости и многозольные прослойки искрашиваются. Поэтому мелкие фракции оказываются более зольными. Этим иногда пользуются для обогащения антрацита.

Содержание серы в антрацитах может достигать 4 – 5 %, однако для промышленного использования антрацитов содержание серы допускается до 2 %. Сера в антраците содержится в виде органической, сульфатной и пиритной серы. Содержание органической серы в антрацитах различных пластов и место-

рождений колеблется в пределах 40 – 80 %, а пиритной серы – от 16 до 60 %. При термической обработке антрацитов содержание общей серы уменьшается на 30 – 50 % в основном за счет разложения сульфидов железа.

Для получения электродных изделий высокого качества необходимо, чтобы антрацит имел максимальное содержание углерода при минимальном количестве золы, серы и влаги.

1.1.3. Термоантрацит

Термоантрацит получается прокаливанием антрацита в шахтной печи с паровоздушным дутьем. Антрацит при этом частично сгорает. Температура, при которой протекает термическая обработка антрацита, около 1200 °С. Продолжительность термической обработки, или время пребывания, антрацита в печи 18 – 24 ч.

Термоантрацит существенно отличается от просто прокаленного антрацита, вследствие избирательного выгорания части его вещества. Это отличие выражается в значительно большей горючести термоантрацита, что очень важно при использовании его в качестве топлива.

Куски термоантрацита имеют матовую поверхность и поверхностную трещиноватость. Под матовой коркой находится «ядро» кусков с обычным для антрацита блестящим изломом. При нагревании он не растрескивается. Высокая стойкость термоантрацита при нагревании обусловлена главным образом тем, что при изготовлении он уже распался под действием высокой температуры на слабо связанные элементы структуры и в нем сохранились преимущественно прочные куски.

Для производства термоантрацита пригодны те сорта антрацитов, которые обладают термостойкостью и небольшой зольностью. Из показателей качества термоантрацита наибольшее значения имеет удельное электрическое сопротивление. Оно характеризует как качество сырья (антрацита), так и качество его термической обработки. Отдельные куски могут отклоняться значительно от средней нормы установленной стандартом. Объясняется это главным образом разностью температур в разных частях печной шахты, которая может превышать 200 °С. Иногда это заставляет потребителя вторично прокаливать термоантрацит.

В настоящее время термоантрацит применяется для изготовления тех же видов изделий, которые производятся на основе антрацита. Главное его пре-

имущество состоит в том, что он не требует прокаливания. Его только подсушивают, быстро пропуская через прокалочную печь. Относительно экономической целесообразности применения термоантрацита в электродной промышленности до сих пор существуют противоречивые мнения. По-видимому, решающее значение при этом имеют оперативные, а не технические причины.

1.2. Искусственные углеродные наполнители

К искусственным углеродным наполнителям относятся: нефтяные, пековые, каменноугольные, сланцевые коксы и сажа. Все эти углеродные материалы используются в производстве углеграфитовых материалов.

1.2.1. Нефтяные коксы

Подавляющее количество продукции производится на основе нефтяных коксов, поэтому этот вид коксов наиболее распространен в промышленности углеграфитовых материалов.

Схематически процесс получения нефтяного кокса из различного сырья может быть представлен следующим образом (рис. 1.2):

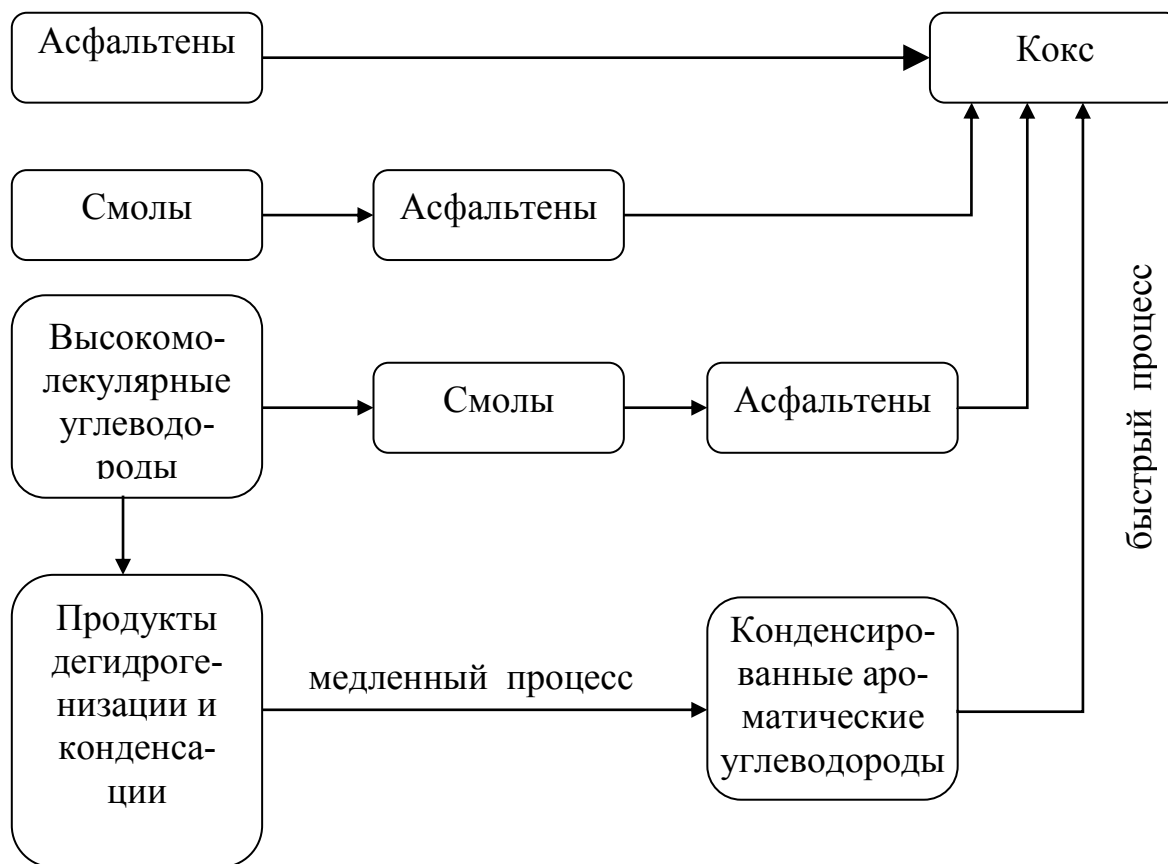


Рис. 1.2. Схематический процесс получения нефтяного кокса

Общая схема фрагмента установки для получения нефтяного кокса показана на рис. 1.3.

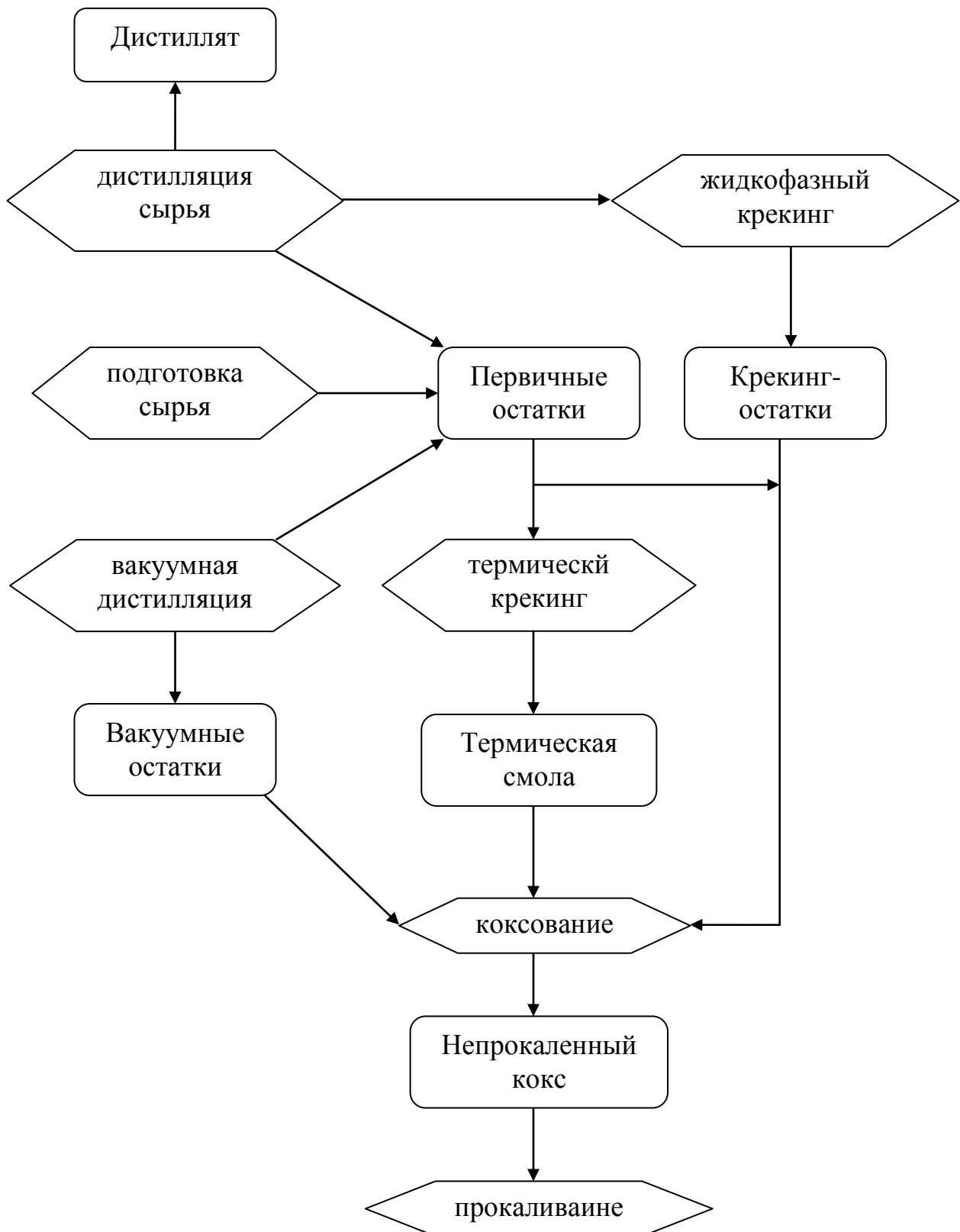


Рис. 1.3. Схема фрагмента установки для производства нефтяного кокса

Условную классификацию нефтяных коксов можно провести по следующим параметрам:

- по виду нефтяных остатков;
- по способу коксования;
- по содержанию серы;
- по взаимному расположению кристаллитов в веществе кокса (по структуре);
- по гранулометрическому составу.

Сырье нефтяных коксов. В зависимости от вида нефтяных остатков, перерабатываемых в кокс, производятся два вида коксов: крекинговые и пиролизные. Первые получают при коксовании остатков, образующихся при прямой перегонке нефти (мазуты, полугудроны, гудроны), остатки вторичного происхождения (крекинг-остатки, тяжелые газойли каталитического крекинга), остатки масляного производства (асфальты, экстракты). Пиролизные коксы получают при коксовании остатков пиролиза нефтяных продуктов.

Нефтеперерабатывающей промышленностью производятся следующие марки нефтяных коксов:

- КНКЭ – кокс нефтяной крекинговый электродный;
- КНПЭ – кокс нефтяной пиролизный электродный;
- КНПС – кокс нефтяной пиролизный специальный;
- КН – кокс нефтяной.

В табл. 1.1 приводятся технические характеристики нефтяных коксов.

Таблица 1.1

Технические характеристики нефтяных коксов

Наименование показателей	Нормы по маркам			
	КНКЭ	КНПЭ	КНПС	КН
1. Содержание рабочей влаги, мас. %, не более	3,0	3,0	3,0	3,0
2. Зольность, мас. %, не более	0,6	0,3	0,3	0,5
3. Содержание серы, мас. %, не более	0,8	0,8	0,4	1,0
4. Истинная плотность после прокаливания при 1300 °С в течение 5 ч, г/см ³ , не более	2,10	2,08	2,04 – 2,08	–
5. Выход летучих веществ, мас. %, не более	7,0	6,5	7,0	7,0

Наименование показателей	Нормы по маркам			
	КНКЭ	КНПЭ	КНПС	КН
6. Истираемость, %, не более	7	13	13	–
7. Содержание мелочи (куски размером менее 25 мм), мас. %, не более	4	4	4	4

Коксование нефтяных остатков. Отличаются нефтяные коксы между собой не только по составу сырья, но и по способу коксования (аппаратурному оформлению и режимам) – кубовые коксы и коксы замедленного коксования (рис. 1.4, 1.5).

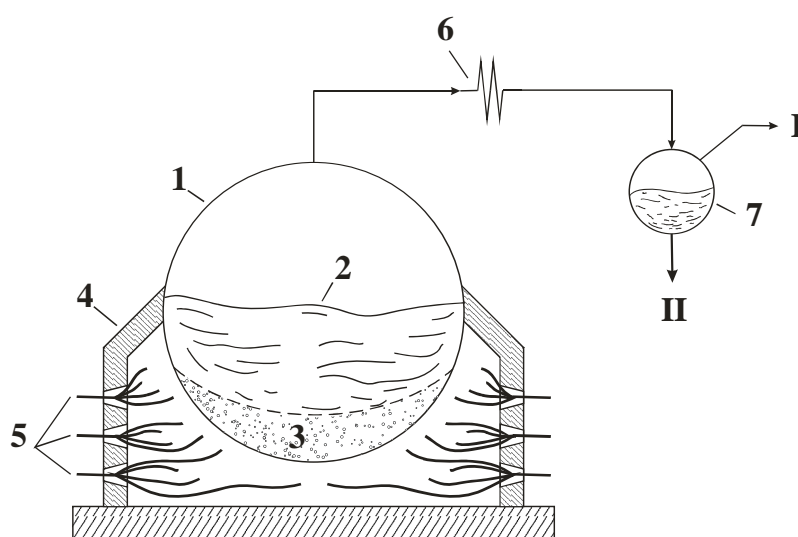


Рис. 1.4. Схема кубовой установки коксования:

1 – цилиндрический куб коксования; 2 – первоначально залитое сырье; 3 – «коксовый пирог»; 4 – печь; 5 – форсунки; 6 – холодильник; 7 – сепаратор.
Потоки: I – газ; II – широкая бензино-газойлевая фракция

Периодическое коксование в обогреваемых кубах схематически показано на рис. 1.4. Диаметр куба 1 составляет 3 – 4 м, длина 10 – 12 м. Под кубом находится печь 4 со множеством форсунок 5. В куб заливается сырье (примерно наполовину). В процессе нагрева оно испаряется, и кокс уплотняется до «коксового пирога» 3, а продукты испарения выводятся из куба и конденсируются. После окончания цикла коксования куб пропаривают, открывают боковые люки и «коксовый пирог» вырубает и выгружают вручную. Температура коксования 450 – 490 °С, время коксования 6 – 8 ч. На установке обычно используют 6 – 8 кубов.

Такие установки, несмотря на их малую производительность и архаичность труда на них, дают наибольший выход кокса и кокс самый качественный, который ценится выше всего.

Процесс замедленного (полунепрерывного) коксования в необогреваемых камерах является на протяжении долгого времени одним из основных инструментов глубокой переработки нефти, что объясняется как потребностью в коксе, так и отсутствием эффективных процессов переработки тяжелых нефтяных остатков типа гудрона при внедрении в нефтепереработку гидрокаталитических процессов.

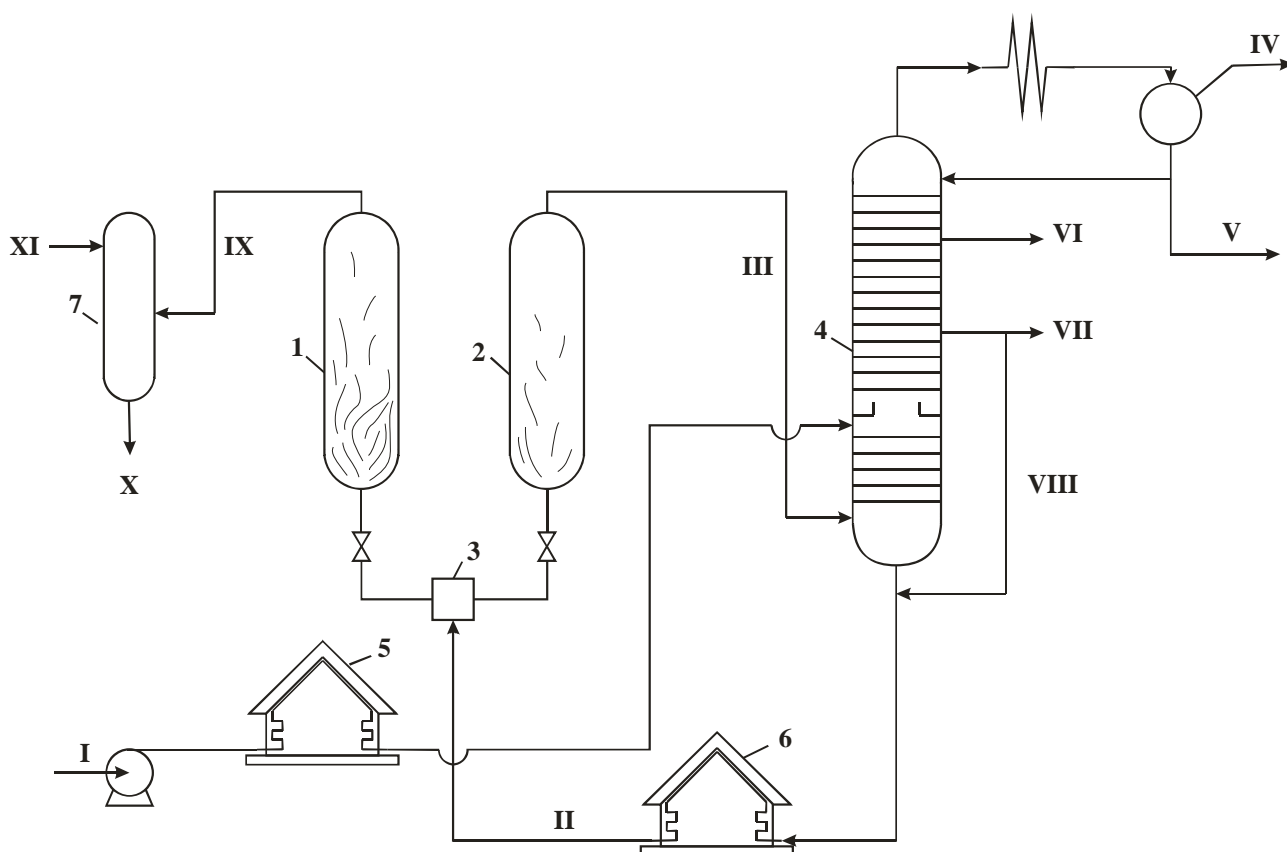


Рис. 1.5. Принципиальная схема установки замедленного коксования:

1 – коксовая камера (в режиме разгрузки); 2 – коксовая камера (в режиме коксования); 3 – переключающее устройство; 4 – фракционирующая колонна; 5 – сырьевая печь; 6 – печь вторичного сырья; 7 – скруббер. П о т о к и: I – сырье (гудрон); II – вторичное сырье; III – паровая фаза коксования; IV – газ; V – бензин; VI – легкий газойль; VII – утяжеленный газойль; VIII – рециркулят; IX – пары отпарки кокса; X – соляровая фракция с водой; XI – вода

Общая во всем мире мощность по сырью установок замедленного коксования составляет около 130 – 140 млн т/год, что эквивалентно 40 млн т кокса в год.

Замедленное коксование в необогреваемых камерах применяется в 95 % всех установок. Вертикальные камеры (диаметр 5 – 6 м и высота 25 – 30 м) заполняются нагретым до 480 – 510 °С сырьем, которое в значительной части испаряется, а коксовый слой нарастает снизу вверх до полного заполнения камеры. На рис. 1.5 показана схема такой установки. Гудрон I предварительно нагревается в печи 5 до 300 – 350 °С, на нижних тарелках колонны 4 догревается парами коксования, во время которого самые тяжелые фракции паров конденсируются, образуя вторичное сырье II. Вторичное сырье догревается в основной печи 6 до температуры примерно 500 °С и через переключающее устройство поступает в одну пару коксовых камер (на установке – четыре камеры), где и коксуется. Другая пара камер (до этого заполнения коксом) пропаривается через скруббер, и после окончания пропарки кокс из них выгружается. Выгрузка кокса ведется с помощью гидробура под давлением воды 15 МПа; разрезанный водой кокс вместе с водой стекает через нижний люк камеры на разгрузочную площадку.

Коксы замедленного коксования производятся трех марок:

КЗ-25 – кокс с размером кусков свыше 25 мм – 1 и 2 сортов;

КЗ-6 – кокс с размером кусков от 6 до 25 мм;

КЗ-0 – кокс с размером кусков от 0 до 6 мм.

В табл. 1.2 приведены технические характеристики коксов замедленного коксования.

Таблица 1.2

Технические характеристики кокса замедленного коксования

Наименование показателей	Нормы по маркам			
	КЗ-25		КЗ-6	КЗ-0
	1 сорт	2 сорт		
1. Содержание рабочей влаги, мас. %, не более	3,0	3,0	3,0	3,0
2. Зольность, мас. %, не более	0,5	0,6	0,7	0,8
3. Содержание серы, мас. %, не более	1,3	1,5	1,5	1,5
4. Истинная плотность после прокаливания при 1300 °С в течение 5 ч, г/см ³ , не более	2,08	2,08	–	–
5. Выход летучих веществ, мас. %, не более	7,0	9,0	9,5	10,0
6. Содержание мелочи, мас. %, не более:				
а) куски размером меньше 25 мм	10	10	–	–
б) куски размером меньше 6 мм	–	–	25	–

Кокс замедленного коксования хотя и получается из тех же видов сырья, что и кубовой, но ввиду различий в режимах коксования и способах выгрузки из реакционных камер существенно отличается по качеству, в частности, имеет высокую влажность, повышенный выход летучих веществ и более низкую механическую прочность. Однако после прокаливания свойства этих коксов нивелируются, и отличие их будет заключаться в тонкой структуре коксов.

Сернистость нефтяных коксов. Нефтяные коксы различаются по содержанию серы – малосернистые и сернистые. К малосернистым относятся коксы, содержащие серы не более 1,5 %. В настоящее время углеграфитовая промышленность использует преимущественно малосернистые коксы.

В сырых нефтяных коксах сера практически полностью содержится в виде органических соединений. Минеральные сульфиды и сульфаты составляют десятые и сотые доли процента. При прокаливании малосернистых коксов удаление серы не происходит, при температурах около 2000 °С наблюдается некоторое снижение содержания серы (до 50 %). При термическом воздействии на сернистые коксы происходит более резкое уменьшение содержания серы (почти на порядок), особенно в интервале температур 1500 – 1700 °С.

Высокое содержание серы в нефтяном коксе в ряде случаев является главным фактором, ограничивающим его использование в промышленности. При производстве алюминия сера не входит в готовый продукт, но она вызывает коррозию технологического оборудования и отравляет атмосферу. В производстве графитовых материалов сера является агентом, снижающим качественные характеристики изделий.

Зольность кокса и минеральный состав золы зависят от содержания металлов в исходной нефти и качества ее обессоливания. Зольность кокса увеличивается за счет эрозии и коррозии аппаратуры. В отдельных случаях причина повышенной зольности – в операциях выгрузки, хранения и транспортировки.

Минеральный состав золы кокса для большинства углеграфитовых материалов может не учитываться, поскольку не оказывает вредного влияния на их качество. В производстве алюминия некоторые виды минеральных включений могут оказывать вредное влияние. Степень вредности этих компонентов неодинакова. Например, оксиды таких металлов, как Fe, V, Cr, Si, Ti, Ni, Zn, имеющие более низкий электродный потенциал, чем алюминий, при электролизе

восстанавливаются и загрязняют металл. Кроме того, названные элементы образуют летучие фтористые соединения (SiF_4 , TiF_4 и др.) и тем самым ухудшают санитарные условия в электролизных цехах. Оксиды более отрицательных, чем алюминий, металлов (K, Na, Ca, Mg) не загрязняют готовый алюминий, но взаимодействуют с фтористыми солями, снижая качество электролита. Минеральные примеси, попадая в алюминий, снижают его электропроводность.

Наиболее вредными примесями являются ванадий и титан. Титан содержится в коксах в ничтожных количествах – следы. Количество ванадия находится в прямой зависимости от количества серы, содержащейся в коксе. На каждый процент увеличения содержания серы количество ванадия, как правило, возрастает для малосернистых нефтей на 0,002 – 0,002 %, а для сернистых нефтей – соответственно на 0,0025 – 0,0035 %. Кроме того, ванадий может образовывать такие соединения, как VF_5 , V_2O_5 и VCl_3O , которые через ряд последовательных превращений, взаимодействуя при повышенных температурах с веществом кокса, хлором и водой, могут приводить к образованию паров HCl .

Структура нефтяных коксов. Все виды нефтяных коксов различны по своей структуре. Структурные особенности различных коксов определяют комплекс их свойств в технологии углеграфитовых материалов. Структурные особенности заложены в период их образования из жидкой фазы и обусловлены спецификой исходного сырья и технологией получения кокса, сохраняются на всех стадиях термической обработки.

Исследования нефтяных коксов показали, что первичной основой для построения структуры служат частицы коксового вещества, которые возникают на основе ядер молекулярной структуры, состоящих из плотноупакованных ядер углерода. Ядра в точках соприкосновения соединяются между собой и образуют пористый каркас.

По характеру пространственного расположения и упорядочения кристаллитов в объеме материала каркаса выделяют две структуры нефтяных коксов: волокнистую (струйчатую, игольчатую), изображенную на рис. 1.6, б и сферолитовую (сфероидальную, точечную), представленную на рис. 1.6, а.

У волокнистых коксов кристаллиты располагаются параллельными слоями, образуя «волокнистый» узор материала. Такие коксы при термической обработке дают большое количество трещин, ориентированных параллельными пучками струйчатых структурных элементов. Волокнистый кокс хорошо гра-

фитируется, имеет низкие коэффициенты удельного электрического сопротивления и термического расширения.

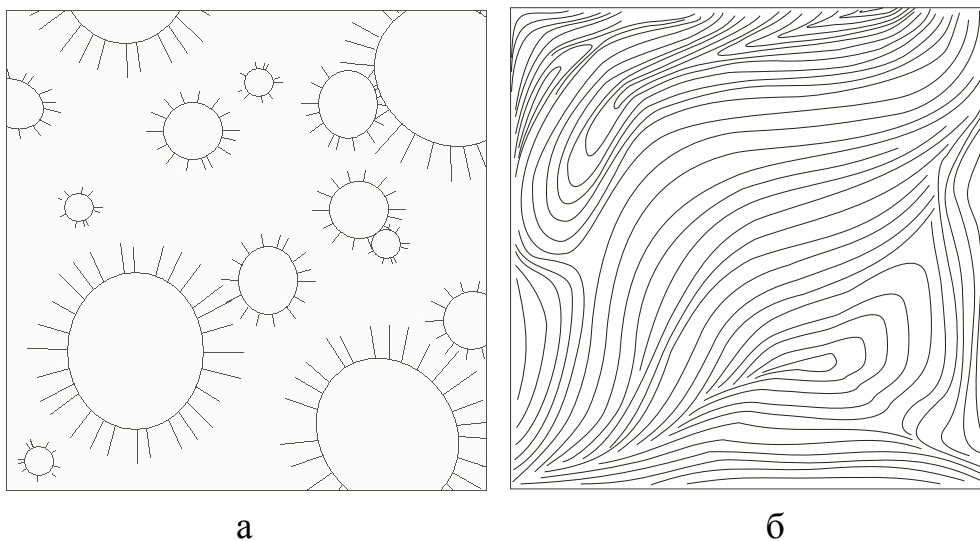


Рис. 1.6. Схематическое представление структур нефтяного кокса:
а – сферолитовая и б – струйчатая

Кокс сферолитовой структуры состоит из отдельных мелких частиц, кристаллиты которых не имеют определенной ориентации. Структура коксов плотная с однородными участками, небольшим числом округлых пор и «точечным» узором. Коксы такой структуры хуже графитируются, графит получается жестким в отличие от жирного, мягкого графита коксов волокнистой структуры, менее тепло- и электропроводный.

Все нефтяные коксы имеют участки как волокнистой, так и сферолитовой структуры.

Игольчатый кокс, по сравнению с коксом обычной волокнистой структуры, имеет значительно более крупные волокна.

Регулируя соотношения коксов волокнистой и сферолитовой структуры, можно получить углеграфитовые материалы с заданными свойствами.

Структуру коксов до недавнего времени оценивали коэффициентом анизотропии – отношением длины частиц кокса к их ширине. В 1980 г. было предложено оценивать структуру коксов баллами в зависимости от дисперсности и ориентации структурных элементов. По этой классификации (табл. 1.3) все коксы разделены на 10 типов структур с соответствующим баллом. Метод балльной оценки заключается в сравнении исследуемого кокса, наблюдаемого в микроскоп, со структурой эталонных микрофотографий. В зарубежной практике аналогичный метод оценки структуры коксов.

Классификация структур нефтяных коксов

Структура	Размер волокна, мм	Балл
Изотопная (точечная), характеризуется однородной структурой	3	1
Весьма мелковолокнистая, характеризуется однородной структурой с существованием границ между структурными элементами	3 – 7	2
Мелковолокнистая	7 – 14	3
Средневолокнистая	14 – 35	4
Крупноволокнистая (лепестковая) без какой-либо ориентации структурных элементов	36 – 70	5
Мелкоигольчатая, характеризуется наличием групп ориентированных волокон	70 – 200	6
Среднеигольчатая, характеризуется наличием групп ориентированных волокон	200 – 400	7
Среднеигольчатая, с большим размером волокон	400 – 600	8
Крупноигольчатая с шириной волокон 0,3 мкм	> 600	9
Крупноигольчатая с шириной волокон > 0,3 мкм	> 600	10

Гранулометрический состав нефтяных коксов. Классификация нефтяных коксов по гранулометрическому составу (классификация по крупности) предусматривает их деление на фракции. Сортировка кокса на фракции производится только на установках замедленного коксования. Электродный кокс (фракция 250 – 8 мм) и коксовую мелочь (фракция 8 – 0 мм) получают из мало-сернистых нефтяных остатков, крупнокусковой (фракция 250 – 25 мм) и мелкий кокс (фракция 25 – 0 мм) – из сернистого сырья.

В зависимости от физико-химических свойств исходного сырья и технологии получения куски и частицы кокса различаются формой и размером пор, характером их распределения и структурой межпоровых прослоек. Пористость влияет на технические свойства измельченного кокса, форму и размер зерен, гранулометрический состав. При тонких стенках пор образуется много пыли. Существенное значение имеют трещины в кусках кокса, поскольку от их наличия зависят прочность кокса, его поведение при дроблении, измельчении и термической обработке. При механическом воздействии крупные куски распадаются по трещинам. Трещины и определяют «кусковатость» кокса.

В процессе извлечения кокса из куба или камеры замедленного коксования формируется его гранулометрический состав.

На начальной стадии кокс, извлекаемый из камер гидравлическим методом, дробится до крупности 250 мм, а на установках прокаливании до 50 – 70 мм. Раздробленная масса классифицируется на отдельные товарные фракции.

Таблица 1.4

**Гранулометрический состав и прочность коксов
после гидравлического извлечения из камер
с установки замедленного коксования**

Нефте- перерабатывающий завод	Гранулометрический состав кокса, % после гидравлического извлечения фракций, мм									
	250	250 – 100	100 – 50	50 – 25	25 – 10	10 – 8	8 – 6	6,0 – 2,5	2,5 – 1,25	1,25 – 0
Новоуфимский	20,0	20,6	16,1	11,4	10,3	3,3	3,6	6,4	4,8	3,5
Красноводский	23,8	15,7	17,4	12,9	9,8	3,0	3,7	6,1	4,2	3,4
Волгоградский	11,0	9,4	16,9	14,8	14,5	4,6	4,9	8,0	6,3	9,6

Таблица 1.5

**Выход фракций и средняя механическая прочность кокса
после гидравлического извлечения из камер
с установки замедленного коксования**

Нефте- перерабатывающий завод	Выход товарный фракций, %		Средняя ме- ханическая прочность кокса на сжатие, МПа
	Крупнокус- ковая (250 мм)	Электрод- ная (8 мм)	
Новоуфимский	68,1	–	5,5
Красноводский	–	82,6	6,33
Волгоградский	–	71,2	4,04

Как видно из табл. 1.4 и 1.5, в которых приведены данные по гранулометрическому составу кокса на рампе, в массе нефтяного кокса преобладают фракции 25 и 8 мм. Выход товарных фракций довольно высокий и составляет 70 – 80 %.

Марки нефтяных коксов. Рассмотрим некоторые марки нефтяных коксов и их краткую характеристику.

Кокс нефтяной пиролизный специальный (КНПС) характеризуется однородной структурой, оценивается баллами 1 – 3. В коксе преобладает мелковолокнистая структура с размером волокон 3 – 7 мкм.

Кокс КНПС вырабатывается из тяжелых остатков смолы пиролиза. Получаемую в процессе пиролиза гидравлическую смолу коксуют в кубах. На основе этого кокса можно получить плотные и прочные конструкционные материалы.

Кокс нефтяной пиролизный электродный (КНПЭ) характеризуется неоднородной структурой, в которой наряду с крупноволокнистыми участками содержатся зоны точечного строения. Кокс КНПЭ получают из смолы пиролиза, содержащей некоторое количество карбоидных частиц. При коксовании карбоиды агрегируются в гранулы, для которых характерна точечная структура, а промежутки между ними заполнены компонентом волокнистой структуры.

Кокс нефтяной крекинговый электродный (КНКЭ) получают из безкарбоидного сырья. Для него характерны волокнистая, преимущественно ориентированная микроструктура с высокой степенью упорядоченности в упаковке гексагональных углеродных слоев, а также повышенная пористость, более низкая плотность и механическая прочность, низкий коэффициент термического расширения.

Кокс нефтяной замедленного коксования (КЗ) сочетает в себе положительные свойства крекингового и пиролизного кубовых коксов. Структура кокса замедленного коксования неоднородна из-за непостоянства сырья и может быть и волокнистой, и точечной и составляет от 4,5 до 5,1 – 5,5 баллов. Кокс марки КЗ удовлетворяет основным требованиям, предъявляемым к сырью для электродной продукции, имеет высокую прочность и обладает хорошей графитируемостью.

Кокс нефтяной игольчатый замедленного коксования (КЗИ) получают из высокоароматизированного сырья, в котором отсутствуют асфальтены и гетероэлементы или их содержание невелико. Для игольчатого кокса оценка в баллах должна быть не ниже 6. Кокс КЗИ позволяет снизить в готовых электродах электрическое сопротивление на 20 %, коэффициент термического расширения – на 35 %, а плотность иметь на 30 – 60 % выше. Но игольчатый кокс обладает худшими прессовыми характеристиками.

Применение нефтяных коксов. Малозольный нефтяной кокс используется, в основном, для производства электродной продукции: анодной массы и обожженных анодов при производстве алюминия, графитированных электродов при выплавке спецсталей и различных цветных металлов.

Широко используют нефтяной кокс в производстве карбидов кальция, кремния, бора и др. абразивных материалов.

Для изготовления конструкционных углеродных материалов применяют нефтяной пиролизный специальный кокс.

Сернистые и высокосернистые коксы используют в качестве восстановителя и сульфидирующей добавки при шахтной плавке окисленных руд некоторых цветных металлов (никель, медь, кобальт и др.), в производстве сероуглерода, сульфида натрия и др.

Нефтяной кокс нашел применение для производства ферросплавов (ферромарганец, ферросилиций, феррохром и т.п.).

Малозольные и малосернистые коксы – основное сырье для производства материалов для ядерной и реактивной техники, изготовления аппаратов для химической промышленности и различных изделий электротехнической промышленности.

Нефтяной кокс, получаемый на кубовых установках, применяют главным образом в производстве графитированных материалов. Потребность промышленности в таких материалах, способных работать при 1500 – 2000 °С и в агрессивных средах и при этом не терять своих свойств, все возрастает.

Определенные марки кокса используют при производстве особенно ответственных изделий – ядерные графиты, аэрокосмические компоненты и т.п.

Поскольку во всех странах уделяется большое внимание развитию атомной энергетики, следует ожидать быстрого увеличения темпов строительства атомных реакторов, для футеровки которых требуется графит. Кокс, получаемый на установках замедленного коксования, может быть и хорошим топливом, но сжигание коксовой мелочи в бытовых промышленных топках является низкоквалифицированным способом ее использования. Серьезным ограничением по использованию кокса в качестве топлива является содержание серы. Образующийся при сжигании сернистого и высокосернистого кокса диоксид серы – токсичное вещество и согласно международным нормам его содержание в атмосфере городов ограничивается до $0,1 \cdot 10^{-4}$ %.

В связи с истощением запасов малосернистых нефтей в общем балансе производства нефтяного кокса увеличивается доля сернистых и высокосернистых сортов. Главным фактором стабильности свойств нефтяного кокса является применение для коксования тяжелых нефтяных остатков определенного состава и свойств.

1.2.2. Кокс пековый электродный

Исходным сырьем для производства пекового кокса служит каменноугольный пек.

Для повышения выхода и получения кокса с повышенной изотропностью каменноугольный пек специально подготавливается для коксования. С указанной целью мягкий или среднетемпературный пек подвергается окислению продуванием воздуха при температурах до 400 °С или дистилляции – однократному испарению. Схема установки для получения высокотемпературного пека показана на рис. 1.7.

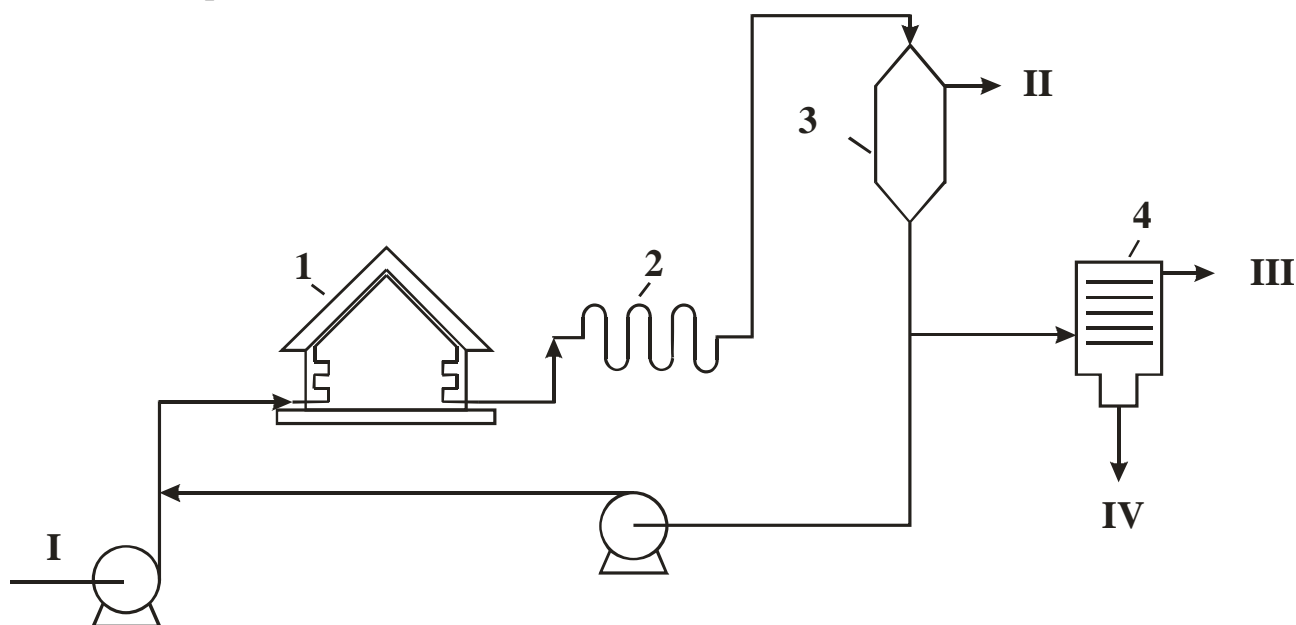


Рис. 1.7. Схема установки термической обработки пека для получения высокотемпературного пека:

1 – трубчатая печь; 2 – аппарат выдерживания; 3 – газовая колонка; 4 – барабан однократного испарения. П о т о к и : I – исходное сырье; II – дистиллятные газы; III – легкий продукт; IV – высокотемпературный пек

Процесс коксования каменноугольного пека является сложным физико-химическим процессом, сопровождающимся структурными изменениями и термомеханическими процессами. Процесс коксования проходит через ряд стадий, соответствующих определенным температурным интервалам. До 600 °С

происходит дистилляция легкокипящих фракций, разложение пека с образованием парообразных и газообразных продуктов, затвердевание остатка и образование полукокса. При дальнейшем повышении температуры выделяются летучие вещества, обогащенные водородом, появляются усадочные трещины, образующийся пековый кокс отходит от стен камеры. В процессе коксообразования наблюдается изменение химического состава пека: растет содержание углерода и уменьшается количество водорода; большая часть азота остается в коксе, и незначительное количество может превратиться в аммиак. Сера пека частично удаляется в виде сероводорода, частично распределяется в пековой смоле и коксе. Основная часть пековой смолы выделяется до 550 °С.

Пековый кокс производят в камерных динасовых печах. Эти печи по системе обогрева и выгрузки кокса аналогичны коксовым камерным печам. Печи имеют индивидуальную отопительную систему для каждого обогревательного простенка. Обогрев происходит коксовым газом. Размеры камер: длина 13120 мм, высота 3000 мм, ширина 450 мм. Температура в вертикалах 1220 – 1340 °С, толщина стен 170 – 200 мм. Загрузка пека (18 – 19,5 т) осуществляется через одно или два отверстия через специальный игольчатый клапан в течение 5 – 6 ч. Выход пекового кокса из одной камеры составляет 11,5 – 12,5 т. Температура кокса по осевой линии камеры 950 – 1050 °С. Оборота пекококсовых печей 20 – 22 ч. Тушение кокса производится водой или с применением сухого тушения в тушильной башне.

В результате коксования высокотемпературного пека получают продукты:

- пековый кокс – 64 – 67 мас. %;
- пековая смола – 23 – 28 мас. %;
- пекококсовый газ – 7 – 8 мас. %.

Выход продуктов зависит от характеристики пека, применяемого для коксования, повышенная зольность кокса – от зольности каменноугольной смолы.

Пековая смола после конденсирования, охлаждения и отделения от воды передается для переработки в высокотемпературный пек.

Пекококсовый газ используется в смеси с коксовым газом для отопления печей.

Показатели качества пековых коксов приведены в табл. 1.6.

Технические нормы на кокс пековый электродный

Показатели	КПЭ-1	КПЭ-1 со знаком качества	КПЭ-2	КПЭ-3
Содержание влаги, мас. %, не более	3,0	3,0	3,0	3,0
Содержание серы, мас. %, не более	0,4	0,25	0,7	0,7
Содержание золы, мас. %, не более	0,3	0,25	0,3	0,5
Выход летучих веществ, мас. %, не более	0,8	0,8	0,8	0,8
Размер кусков, мм, более	10,0	10,0	10,0	10,0
Содержание мелочи (куски размером <10 мм), %, не более	2,0	2,0	2,0	2,0
Удельное электросопротивление, Ом·м	600,0	550,0	600,0	600,0

Пековый кокс применяется для производства анодов и анодной массы при получении алюминия, в основном, марки КПЭ-1 и КПЭ-2. Механическая прочность пековых коксов выше, чем нефтяных на 20 – 30 %.

По внешнему виду пековый кокс очень отличается от нефтяных коксов. Цвет его светло-серый, очень прочный, неравномерный по макроструктуре. Размеры пор не превышают 3 мм. Межпоровые стенки толстые, плотные.

Пековые коксы состоят из двух видов структур. Одна из них может быть отнесена к струйчатой структуре, поскольку ее свойства аналогичны свойствам струйчатой структуры нефтяных коксов. Однако количество ее значительно меньше и составляет около половины. Вторая часть структурных составляющих состоит из нескольких структурных элементов: сажевых частиц, частиц сферической формы от 1 до 4 мкм и коротких изогнутых частиц шириной до 10 мкм и длиной до 20 мкм. Сажевые частицы образуются еще при коксовании углей и переходят в каменноугольный пек, который затем подвергается коксованию. Образование сферических частиц, вероятно, является следствием окисления пека, ибо при коксовании среднетемпературного пека они не образуются, сферические частицы наблюдаются уже в высокотемпературном пеке, а в среднетемпературном они не обнаруживаются.

1.2.3. Каменноугольный кокс

Каменноугольный кокс – пористое вещество серого цвета, получаемое коксованием каменного угля (рис. 1.8).



а



б

Рис. 1.8. Каменноугольный кокс:

а – каменноугольный кокс после выдачи из печи коксования; б – готовая продукция

В промышленности производят две разновидности коксов: доменный (металлургический) и литейный. Литейный кокс плотнее и содержит несколько меньше золы, чем доменный. Поэтому его применяют для производства электродных материалов.

Каменноугольный кокс образуется в процессе нагрева шихты в коксовых печах до 1000 - 1100 °С без доступа воздуха. При этом из угля удаляются летучие вещества, а остающаяся часть спекается в твердый и пористый кокс. Шихта представляет собой смесь коксующихся марок каменного угля – К, Ж, ГЖ, ОС с добавками некоксующихся марок – СС, КС и пр. Коксующимися являются угли с выходом летучих веществ при коксовании от 18 до 26 %. Угли с большим или меньшим выходом летучих веществ не коксуются или дают кокс неудовлетворительного качества. Это обстоятельство сильно ограничивает топливную базу, и для расширения ее коксование ведут на смеси коксующихся и тощих углей. Помимо чистоты химического состава в коксе ценится большая плотность, большая прочность, большая твердость и малая пористость.

Структура каменноугольных коксов также не одинакова, так как угли по-разному коксуются и содержат различное количество газообразующих веществ (рис. 1.9).

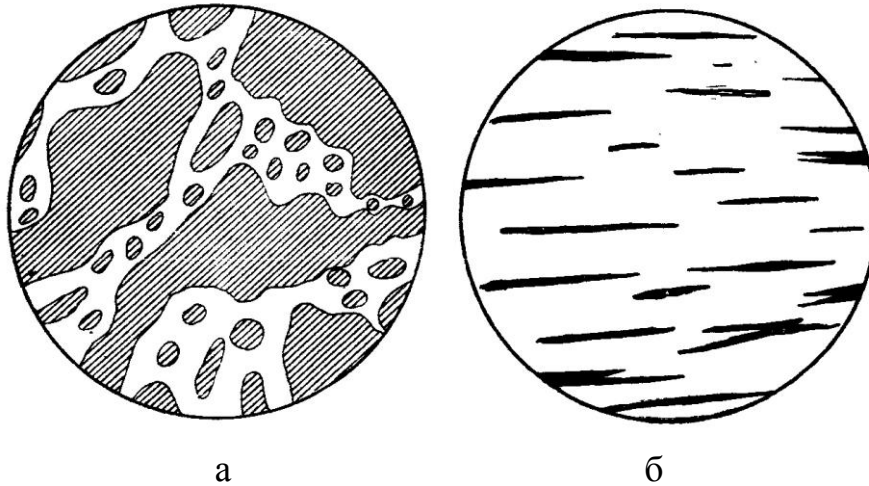


Рис. 1.9. Структура каменноугольных коксов:
а – пиролизный кокс, б – каменноугольный (антрацитовый кокс)

Обычно кокс содержит 82 – 88 мас. % углерода, 10 – 15 мас. % золы, 0,5 – 1,8 мас. % серы. Химический состав кокса зависит от природы каменных углей. Пористость кокса достигает 50 %, теплота сгорания равна 27,2 – 31,4 МДж/кг. К металлургическому коксу предъявляются особые требования: зольность – не более 10 %; влажность – не более 4 %; содержание серы – не выше 1,7 %; выход летучих – 0,8 – 1,0 %; пористость – 45 – 55 %; размеры кусков – не менее 25 мм.

Каменноугольный кокс применяется при производстве угольных электродов, футеровочных и доменных блоков, электродной массы для дуговых электрических печей (в производстве ферросплавов и карбида кальция) и набивки подов в некоторых печах, в качестве топлива почти во всех доменных печах, в доменном процессе для выплавки чугуна, в литейном производстве, цветной металлургии, в химической промышленности.

1.2.4. Сланцевый кокс

Сланцевый кокс получается в результате коксования жидких продуктов, образующихся при термической обработке сланцев. Коксованию подвергаются туннельная, камерная и газогенераторная сланцевые смолы.

Горючие сланцы относятся к одному из видов твердых горючих ископаемых – сапропелитам.

Применяемый для переработки технологический сланец содержит 9 – 12 % влаги, золы – 45 – 50 %. Органическое вещество сланца содержит (мас. %): С^o – 77 – 78, Н^o – 9 – 9,65, О^o – 9 – 10, N^o – 2 – 2,6. Высокое содержание во-

дорода определяет довольно высокий выход жидких продуктов при термическом разложении сланца. Начало термического разложения сланца наблюдается при 170 – 180 °С. При 270 – 290 °С начинается активное выделение пирогенной влаги, при 325 – 350 °С – газа и смолы. Процесс полукоксования сланца заканчивается, в основном, при 450 – 500 °С.

Первичной стадией термического разложения является деполимеризация макромолекул керогена. При этом сланец переходит в пластическое состояние, образуя своеобразный продукт – термобитум. Мелкие осколки (преимущественно содержащие гетероатомы) покидают систему в виде газов и паров. Но в основной массе продукты первичного разложения органического вещества сланца состоят из крупных обломков макромолекулы. Температурный потенциал системы в условиях термобитуминизации недостаточен ни для дистилляции продуктов разложения, ни для их дальнейшей деструкции. Обладая в то же время достаточной активностью, недистиллируемые осколки макромолекулы вступают во взаимодействие, основным результатом которого является образование более крупных, относительно термостабильных молекул.

Последующему разложению при повышенной температуре подвергаются, главным образом, не первичные обломки макромолекулы керогена, а продукты их термической стабилизации и уплотнения.

Образование основных процессов распада: газа, воды, легкой и тяжелой смолы – происходит взаимосвязано и одновременно, причем активную роль играют процессы не только деструкции, но и уплотнения молекул. Карбонатный характер минеральной части сланцев обуславливает некоторые особенности их термической переработки. Разложение карбонатов требует дополнительных затрат тепла и имеет следствием обогащение пирогаза диоксидом углерода.

Горючие сланцы можно использовать как топливо, но более целесообразно подвергать их термической переработке с получением ряда ценных продуктов.

Высшие фракции сланцевых смол содержат значительное количество продуктов полимеризации и конденсации, образующихся при сравнительно низких температурах перегонки и способных к последующим термическим превращениям (табл. 1.7). Поэтому высшие фракции сланцевых смол используются для коксования с целью получения сланцевого кокса и дистиллятных продуктов.

Таблица 1.7

Технические характеристики сланцевого кокса

Наименование показателей	Норма
1. Содержание влаги, мас. %, не более	3,0
2. Содержание золы, мас. %, не более	6,6
3. Содержание серы, мас. %, не более	0,5
4. Выход летучих веществ, мас. %, не более	6,0
5. Истинная плотность после прокаливания при 1300 °С в течение 5 ч, г/см ³ , не менее	2,04
6. Механическая прочность на истираемость, %, не более	7,0
7. Содержание мелочи в коксе (кусков размером менее 25 мм), %, не более	6,0

Из табл. 1.7 видно, что сланцевый кокс по своей качественной характеристике не уступает нефтяному коксу.

1.2.5. Технический углерод

Техническим углеродом или сажей называется порошкообразный продукт неполного сгорания или термического разложения органических веществ, состоящий в основном из углерода.

В результате исследований сажи под электронным микроскопом установлено, что она состоит из частиц размером от 900 до 6000 нм, образующих более или менее разветвленные цепочки, так называемые сажевые структуры. Форма частиц большинства видов сажи близка к сферической. Частица сажи представляет собой беспорядочный набор отдельных кристаллитов, состоящих обычно из 3 – 5 параллельных плоских решеток атомов углерода. В каждом слое кристаллита атомы углерода расположены в вершинах правильных шестигранников. Расстояние между противоположными вершинами шестиугольника равно 24,5 – 25,8 нм. Плоские решетки в кристаллите смещены одна относительно другой, что еще больше увеличивает неупорядоченность структуры сажевой частицы (сравните со строением графита). Атомы углерода, находящиеся на краях плоскостей оснований кристаллических решеток (на базисных плоскостях), имеют свободные валентности. По этим валентностям к ним присоединяются атомы отдельных плоских решеток углерода (их называют одиночными слоями) и цепи атомов углерода, не ориентированные в упорядоченную кристаллическую систему. Эти цепи (неорганизованный аморфный углерод) явля-

ются также продуктами разложения сырья. Кроме того, к свободным валентностям атомов кристаллитов и неорганизованного углерода присоединяются атомы водорода и серы, содержащиеся в сырье, из которого получают сажу. Таким образом, по степени упорядоченности строения сажевая частица занимает промежуточное положение между кристаллическим графитом и аморфным углеродом.

На поверхности частиц всегда имеются минеральные вещества, попадающие в сажу на различных стадиях ее производства. В состав сажи входят (мас. %): углерод 89 – 99; водород 0,3 – 0,5; кислород 0,1 – 10; сера 0,1 – 1,1; минеральные вещества – до 0,5 % мас. Величина частиц сажи, а также удельная поверхность (суммарная поверхность частиц, содержащихся в 1 г сажи) и степень структурности (т.е. разветвленность сажевых цепочек) зависят от условий ее образования. Свойства сажи определяются главным образом этими характеристиками.

Наиболее дисперсная сажа имеет диаметр частиц $9 \cdot 10^3$ нм и удельную поверхность $250 \text{ м}^2/\text{г}$, а у наименее дисперсной сажи диаметр частиц 320 мкм, а удельная поверхность $12 \text{ м}^2/\text{г}$. Истинная плотность находится в пределах 1800 – 2000 $\text{кг}/\text{м}^3$, тогда как насыпная плотность сажи составляет 100 – 350 $\text{кг}/\text{м}^3$. Сырьем для получения сажи служат различные углеводороды.

При температуре ниже 800°C термическое разложение углеводородов происходит очень медленно и углерод в твердой фазе выделяется лишь в присутствии катализаторов. При $800 - 900^\circ\text{C}$ углерод образуется главным образом на твердой поверхности. При температуре выше 1000°C основное количество углеводородов уже разлагается с образованием сажи в реакционном объеме.

Упрощенно механизм образования частиц сажи можно представить следующим образом. Под действием высокой температуры молекулы углеводородов распадаются на свободные углеводородные радикалы и атомы водорода. Взаимодействие радикалов друг с другом и с исходными углеводородами приводит к образованию новых радикалов и молекул термостойких соединений, которые служат основой будущих сажевых частиц. К ним присоединяются образующиеся в зоне реакции новые углеводородные радикалы. Происходит соединение атомов углерода в кристаллические образования, а сажевых кристаллитов – в частицы сажи. Диаметр сажевых частиц будет тем меньше, чем выше температура процесса.

Для получения более дисперсной сажи повышают температуру и сокращают время пребывания частиц сажи в зоне реакции. Предотвратить рост сажевых частиц можно также, понижая концентрацию разлагаемого углеводорода. Это достигается разбавлением углеводорода азотом или водородом при получении термических саж из природного газа. Скорость процесса резко возрастает, если в исходном сырье содержатся многоядерные углеводороды. Присутствие в исходном углеводороде до 1 об.% кислорода или оксида этилена также повышает скорость образования сажевых частиц. Наоборот, добавление к сырью пропилена или оксида азота замедляет процесс.

При формировании сажевых частиц происходит их соударение, при этом они связываются между собой, образуя пространственную структуру сажи. Процесс структурирования протекает более интенсивно при разложении многоядерных ароматических углеводородов. При большей концентрации водорода сажа получается менее структурной.

Промышленные способы производства сажи основаны на разложении углеводородов под действием высокой температуры. Образование сажи в одних случаях происходит в пламени горящего сырья при ограниченном доступе воздуха (печная сажа), в других – при термическом разложении сырья в отсутствии воздуха (термическая сажа).

Получение печной сажи сжиганием сырья при ограниченном доступе воздуха осуществляют, в основном, двумя способами. По наиболее распространенному способу сырье сжигают в печах, снабженных горелками различного устройства. Образующуюся в пламени сажу в течение некоторого времени (до 6 с) выдерживают вместе с газообразными продуктами процесса в зоне высокой температуры. После этого смесь сажи и газов охлаждают и отделяют сажу от газов.

По другому способу сырье сжигают с помощью горелок с узкой щелью, установленных в металлических аппаратах. Плоское пламя горящего сырья соприкасается с движущейся металлической поверхностью. Введение в пламя холодной поверхности приводит к тому, что рост образующихся в нем сажевых частиц и соединение их в цепные структуры прерывается. Выделившуюся на осадительной поверхности сажу выводят из пламени, снимают с этой поверхности и направляют на обработку. Этот способ называют канальным. Сажа, получаемая канальным способом, обладает высокой дисперсностью, поэтому до

сих пор этот способ используется в промышленности, несмотря на его несовершенство. Основное количество сажи в промышленности вырабатывают печным способом (рис. 1.10).

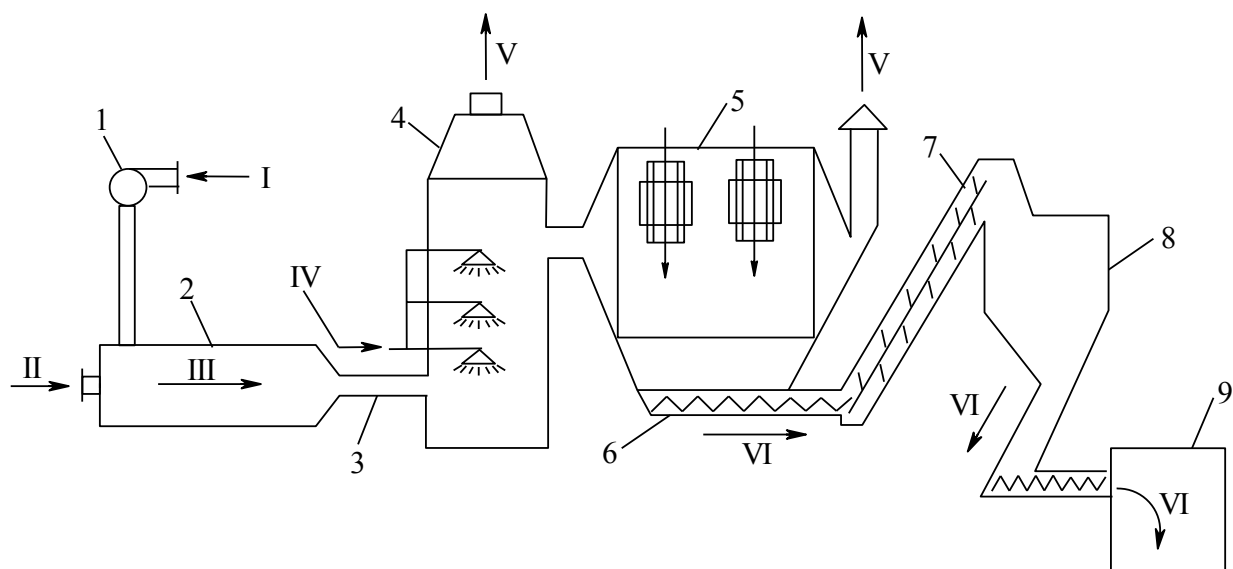


Рис. 1.10. Технологическая схема производства печной газовой сажи:

1 — воздуходувка, 2 — печь, 3 — трубопровод саже-газовой смеси, 4 — холодильник, 5 — электрофильтр, 6 — шнек, 7 — элеватор, 8 — сепаратор для отвейивания сажи, 9 — барабан для гранулирования. П о т о к и : I — воздух, II — углеводородный газ, III — саже-дымовая смесь, IV — вода, V — отработанные дымовые газы, VI — сажа

Очищенный от механических примесей, воды, сероводорода природный газ II поступает в печь 2, куда воздуходувкой 1 подают воздух I. Сажу вместе с газами III, образующимися при горении, по трубопроводу 3 направляют в холодильник 4, где охлаждают в результате испарения воды IV, впрыскиваемой форсунками. Из холодильника 4 сажа, газы и пары воды поступают в электрофильтр 5 для выделения сажи. Затем с помощью шнека 6 и элеватора 7 сажу направляют в сепаратор 8 цеха обработки, где из нее удаляют посторонние включения. Затем сажу отправляют на гранулирование в барабан 9.

Количество подаваемого в печь воздуха должно составлять около 50 % от количества, необходимого для полного сжигания углеводородов, содержащихся в сырье. Температура в печи 2 в различных зонах должна быть в пределах 1200 – 1500 °С, а температура газовой смеси и сажи после холодильника 4 – в пределах 250 – 350 °С. Температуру в печи 2 регулируют, изменяя соотношение воздуха и газа, подаваемых в нее. Время пребывания саже-газовой смеси в печи 2 должно составлять 2 – 4 с.

Преимуществом данного способа является возможность получения сажи с заранее заданными технологическими свойствами, а также возможность практически полной автоматизации процесса. К недостаткам следует отнести сравнительно низкий выход сажи, получаемой из природного газа.

Для увеличения выхода сажи создан способ ее получения, основанный на термическом разложении углеводородов без доступа воздуха. Сырьем для производства термической сажи также служит природный газ, который разлагается на углерод и водород под воздействием высокой температуры при его соприкосновении с сильно нагретыми поверхностями.

Технологическая схема производства термической сажи представлена на рис. 1.11.

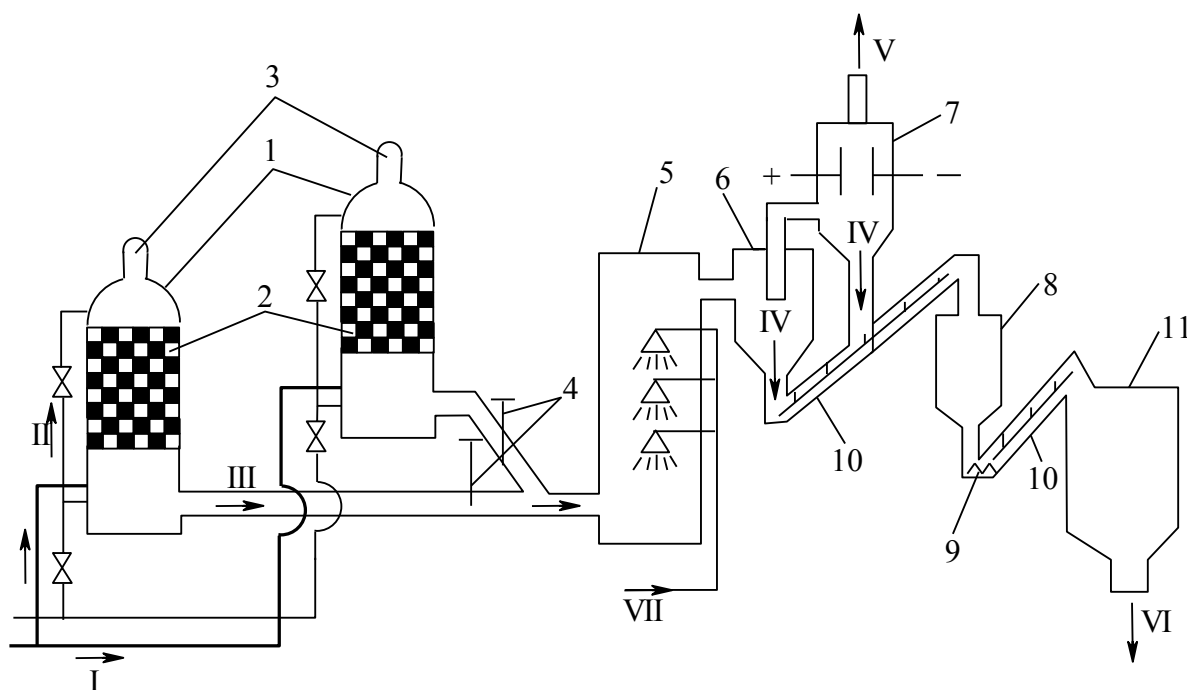


Рис. 1.11. Технологическая схема производства термической сажи:

1 — реактор, 2 — насадка, 3 — выхлопная труба, 4 — клапаны, 5 — холодильник, 6 — циклон, 7 — электрофильтр, 8 — сепаратор, 9 — шнек, 10 — элеватор, 11 — бункер. Потоки: I — углеводородный газ, II — воздух, III — сажа и газы разложения, IV — сажа с примесями, V — газы разложения, VI — товарная сажа, VII — вода

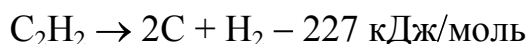
Схема включает в себя два аппарата (реактора) с насадкой 2. В одном из них производят сжигание природного газа. Это приводит к нагреву насадки до температуры $\sim 1600^\circ\text{C}$. В это время в другом, предварительно нагретом реакторе осуществляют собственно процесс получения сажи за счет эндотермической реакции разложения углеводородного, например природного, газа на поверхности насадки. Когда в этом реакторе температура насадки снизится до 1200°C ,

реакторы переключают. В нагретый подают углеводородный газ и получают сажу, а охладившийся реактор подогревают. Каждый из реакторов работает в периодическом режиме, а схема в целом – в непрерывном.

Образовавшуюся в реакторе 1 сажу и продукты разложения III охлаждают в холодильнике 5. После охлаждения эту смесь подают в циклон 6, где выделяют основную часть сажи. Оставшуюся часть сажи доулавливают в фильтре 7.

Сажу IV из циклона и фильтра элеватором (10) направляют в сепаратор 8 для отделения от посторонних примесей. Очищенную сажу VI шнеком 9 и элеватором 10 подают в бункер 11 и затем на упаковку в крафт-мешки. При разогреве реактора в его нижнюю часть подают газ I и воздух II. Газообразные продукты сгорания газа удаляют через выхлопную трубу 3, расположенную в верхней части генератора 1. Нижний клапан 4, соединяющий генератор с остальной аппаратурой, в это время закрыт. Происходит разогрев насадки генератора 2. После того как температура достигнет 1550 °С доступ газа и воздуха в генератор прекращают. Клапан выхлопной трубы 3 закрывают и открывают клапан 4, соединяющий генератор с остальным оборудованием. Вслед за этим включают подачу углеводородного газа I в верхнюю часть аппарата 1. Он проходит через раскаленную насадку и разлагается с образованием сажи и водорода. Постепенно температуру в аппарате снижают. Когда она достигает 1200 °С, прекращают подачу газа на разложение и повторяют разогрев.

Термическим способом получается и так называемая ацетиленовая сажа. В этом случае сырьем для получения сажи является ацетилен:



Температура этого процесса должна быть выше 2000 °С. Ацетиленовая сажа имеет более разветвленные и более длинные цепочки, ее электропроводность во много раз выше по сравнению с другими благодаря более совершенной структуре.

К недостаткам термического способа относится периодичность процесса и неоднородность качества сажи.

Сажу классифицируют по следующим признакам:

- по способу получения;
- по сырью, из которого вырабатывают сажу;
- по величине удельной адсорбционной поверхности, м²/г;

- по степени структурности;
- по специфическим свойствам, которые приобретает сажа после дополнительной обработки окислением.

По способу получения сажи подразделяются на следующие виды:

- ацетиленовые (А);
- канальные (К);
- печные (П);
- термические (Т).

Иногда канальные обозначают буквой (Д), так как канальную сажу получают извлечением из диффузионного пламени.

Ацетиленовые сажи применяются для электротехнической, кабельной, аккумуляторной и резиновой промышленности, так как они токопроводящие.

Сажи термические, в том числе канальные, используются для изготовления лаков с высокой степенью черноты, печатных красок, копировальной бумаги, резиновых изделий.

Печные сажи находят применение также в типографских красках, в электротехнической промышленности, для производства пластических масс с высокой прочностью цвета и так далее.

1.3. Связующие вещества

1.3.1. Каменноугольный пек

Каменноугольный пек является основным и преобладающим видом связующего вещества, применяемого в производстве широкой гаммы электродной и электроугольной продукции.

В промышленности в небольших количествах используют нефтяные связующие, в большей части в смесях с каменноугольным пеком. Однако, несмотря на его отдельные преимущества по технологическим свойствам, широкие возможности сырьевой базы, а также большую экологическую безопасность, широкого применения в промышленности он пока не нашел, хотя отдельные алюминиевые предприятия потребляют его в объемах, которые измеряются тысячами тонн.

Каменноугольный пек изготавливается из каменноугольной смолы, получаемой при производстве металлургического кокса. Поэтому объем получаемой смолы, которая служит сырьем для получения пека и пекового кокса одновременно, напрямую зависит от объема производства и потребления металлургии-

ческого кокса. Средний выход смолистых веществ от шихты коксования составляет 2 – 4,5 %. Количество образующейся смолы, равно как и других химических продуктов в коксовом газе, зависит от природы коксуемых углей, выхода летучих, температуры коксования и от условий пиролиза, которому подвергаются уже образовавшиеся в камере коксовой печи первичные химические продукты. Выход смолы тем больше, чем больше (при прочих равных условиях) выход летучих из коксуемого угля, и колеблется в количестве 80 – 120 г смолы на 1 м³ коксового газа.

Современная схема переработки каменноугольной смолы в пек-связующее показана на рис. 1.12.

Дистилляция смолы на новых производствах проводится в трубчатых агрегатах непрерывного действия, на старых – в кубовых установках, где качество пека может быть выше, но санитарные условия производства очень тяжелые.

На электродных заводах в основном потребляется среднетемпературный каменноугольный пек. Технические характеристики приведены в табл. 1.8.

Таблица 1.8

Технические характеристики среднетемпературного каменноугольного пека

Наименование показателей	Норма для марки		
	А	Б	В
Внешний вид	Расплавленный пек или твердый в виде гранул		
Температура размягчения, °С	65 – 70	67 – 73	85 – 90
Массовая доля веществ, не растворимых в толуоле (α -фракция), %	24 – 28	25 – 31	Не менее 31
Массовая доля веществ, не растворимых в хинолине (α_1 -фракция), %, не более	7	8	12
Выход летучих, %	59 – 63	58 – 62	53 – 57
Зольность, %, не более	0,3	0,3	0,3
Массовая доля воды в твердом пеке, %, не более	4,0	4,0	4,0

В настоящее время наблюдается тенденция применения пека с повышенной температурой размягчения. Однако для электродных заводов, которые оснащены коммуникациями перекачки и технологического применения пека, обогреваемыми только паром, переход на этот пек связан с серьезными финансовыми затратами на переоборудование и переход к обогреву высокотемпературными органическими теплоносителями.

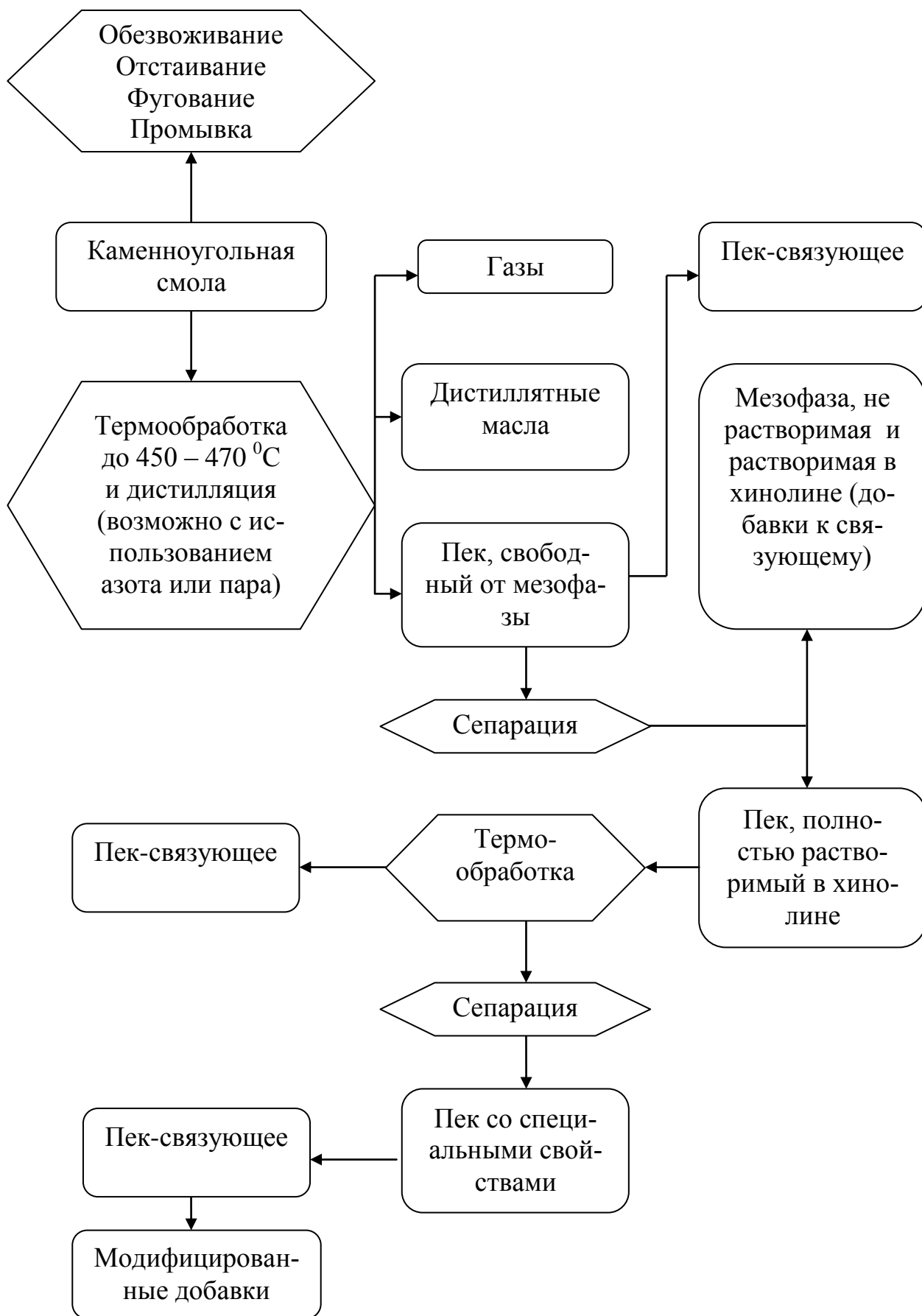


Рис. 1.12 Схема переработки каменноугольной смолы в пек-связующее

В зависимости от температуры размягчения пеки делятся на группы (t_p), °С:

- мягкие (МП), $t_p \leq 55$;
- среднетемпературные (СТП) $t_p = 60 - 90$;
- высокотемпературные (ВТП) $t_p > 90$.

Пеки с большей t_p дают больший выход коксового остатка. Высокотемпературные пеки получают из среднетемпературных путем их окисления воздухом и отгонки наиболее легких компонентов. В результате этих процессов происходит сшивание молекул и увеличение их молекулярной массы.

Среднетемпературные пеки дают лучше графитирующийся кокс, а высокотемпературные, давая больший выход кокса, значительно хуже графитируются.

В табл. 1.9 приведен усредненный элементный состав среднетемпературных и высокотемпературных каменноугольных пеков.

Таблица 1.9

Элементный состав пеков (мас. %)

Элемент	СТП				ВТП			
	пек	α	β	γ	пек	α	β	γ
C	92,0	92,0	92,0	91,0	92,0	92,0	91,5	91,8
H	4,6	4,0	4,7	5,2	4,3	4,0	4,4	4,8
S	1,4	1,6	1,6	1,3	1,3	1,7	1,6	1,2
N	0,8	0,9	0,8	0,9	0,8	0,8	0,8	0,6
O	1,2	1,5	0,9	1,5	1,5	1,5	1,6	1,6

По своему составу пек является сложной смесью углеводородов. Предполагают, что в каменноугольной смоле содержится около 10000, а в пеке – до 5000 различных соединений, состоящих в основном из 2 – 7 бензольных колец, соединенных одинарными связями или метиленовыми мостиками. Кроме ароматических соединений, методом инфракрасной спектроскопии в пеке обнаруживаются и алифатические соединения.

Нагревание пеков до температур 390 – 425 °С приводит к тому, что в них образуется новая фаза. Это так называемая мезофаза, обладающая свойствами жидких кристаллов.

Мезофаза обладает свойствами жидкостей (большая текучесть, способность находиться в каплевидном состоянии, слияние капель при соприкоснове-

нии) и свойствами кристаллических тел (упорядоченность молекул). С увеличением температуры и продолжительности термообработки в реакционной массе происходит увеличение доли мезофазы, частицы последней коалесцируют. В конечном итоге весь пековый материал, не содержащий свободный углерод, переходит в жидкокристаллическое состояние и летучие продукты. При дальнейшем увеличении температуры и продолжительности термообработки происходят процессы вспучивания и затвердевания мезофазы. Таким образом, в период мезофазного превращения закладываются основные структурные особенности, определяющие свойства углеродных материалов.

Следует отметить, что определения только физических величин, характеризующих связующие вещества, как-то – температура размягчения, вязкость и др., – совершенно недостаточно. Известно, что два вида пека с одинаковыми температурами размягчения ведут себя в производстве углеграфитовых материалов различно.

При выборе и контроле связующего необходимо не только устанавливать физические показатели, но и выявлять соотношение основных групп компонентов как носителей спекающих и вяжущих свойств, влияющих на качественные характеристики изделий.

Следует отметить, что при описании химической структуры пека можно использовать только модели (типы структур). Описание же точных структур пека невозможно. Поэтому, наряду с применением для пека таких характеристик, как температура размягчения, вязкость, коксовый остаток, плотность, содержание золы, серы и т.п., был предложен и в настоящее время широко применяется метод оценки свойств пека через его фракционный состав, то есть по растворимости в малополярных жидкостях.

При разделении пека на фракции различают три основные фракции (группы):

1. Вещества, растворимые в бензоле и петролейном эфире – мальтены, или γ -фракция, красно-коричневая мазеподобная масса с выходом летучих более 90 %.

2. Вещества, растворимые в бензоле (толуоле), но не растворимые в петролейном эфире – асфальтены, или β -фракция. Имеют вид пека, черно-бурого цвета, температура размягчения 70 – 100 °С, выход летучих 48 – 63 %.

3. Вещества, нерастворимые в бензоле (толуоле) – нерастворимый остаток (свободный углерод), или α -фракция. Представляют собой черный порошок. Выход летучих от 14 до 25 %.

На практике также используется способ разделения α -фракции на две дополнительные фракции: α_1 – нерастворимая в хинолине и толуоле и α_2 – растворимая в хинолине, но нерастворимая в толуоле (табл. 1.10).

Таблица 1.10

Групповой состав пеков

Фракционный состав пеков			Молекулярная масса	Растворитель
Мальтены γ			200 – 400	Петролейный эфир (гептан)
Асфальтены β			500 – 800	Бензол, толуол
Карбоиды	α	α_1	до 2000	Нерастворима
		α_2		Хинолин

Разумеется, условия фракционирования оказывают некоторое влияние на химический состав и свойства каждой фракции, но это не существенно. Доказательством этому служит следующее: если выделенные составные части пека вновь смешать, то их смесь будет представлять собой исходный пек.

Результаты коксования селективно растворимых составных частей каменноугольного пека представлены в табл. 1.11.

Таблица 1.11

Результаты коксования селективно растворимых составных частей каменноугольного пека

Составные части	Содержание в пеке, %	Выход кокса при нагревании до 750 °С в течение 7 мин, %	
		от навески	от пека
Мальтены	33,8	14,9	5,04
Асфальтены	38,0	35,8	13,61
Карбоиды	28,2	98,6	24,40

Выход кокса при коксовании чистого пека в тех же условиях составляет 45,8 %. Таким образом, выход кокса из пека практически равен сумме выходов кокса из его селективно растворимых составных частей.

С технологической точки зрения важно знание влияния различных фракций на взаимодействие с наполнителем на технологических переделах, их роли в составе связующего, влияния на свойства получаемой электродной продукции.

Результаты хроматографических и дериватографических исследований широко используемого среднетемпературного пека и его компонентов свидетельствуют о сложности и многообразии термохимических реакций, сопровождающих процесс их карбонизации. При этом показано, что особенности процессов, протекающих при карбонизации пека, обусловлены в основном взаимодействием пековых компонентов при нагреве; термические и структурные характеристики карбонизации пека и отдельно его компонентов не подчиняются правилам аддитивности.

Мальтены. Мальтенам отводится только роль растворителей: они снижают температуру плавления асфальтенов и участвуют в создании пластифицирующих свойств электродной массы. Цементирующая способность мальтенов приравнивается к нулю в связи с тем, что они обладают ничтожным коксовым числом.

Давая технологическую оценку мальтенам, полагают, что мальтены создают благоприятные условия при смешении, улучшают пластифицирующие свойства пека, способствуют равномерному распределению пека по всей шихте, благоприятствуют прессованию.

Были проведены исследования по выявлению роли мальтенов в технологии электродов. Показано, что в промышленных обжиговых печах мальтеновая фракция пека служит «питающей средой» при образовании кокса. Количество образовавшегося кокса из мальтенов почти равноценно выходу его из асфальтенов. При этом отмечено, что мальтены оказывают существенное влияние на свойства обожженных изделий. Например, увеличение количества мальтенов в связке повышает механическую прочность, плотность и снижает удельное электросопротивление обожженных заготовок. При этом увеличение выхода летучих не вызвало внутренних и внешних дефектов (трещин). Уменьшение же содержания мальтенов в пеке привело к обратным результатам.

Основная причина, которая привела к ухудшению свойств, заключается в том, что при снижении содержания мальтенов в связующем уменьшается объ-

емная усадка изделий. Поэтому мальтены необходимы не только на стадии смешения (приготовления массы), но и на операции обжига.

Асфальтены. Асфальтены, как и мальтены, составляют растворимую часть пека в толуоле. Они имеют сходный химический характер и отличаются друг от друга лишь степенью ассоциирования.

По общему признанию, асфальтены являются наиболее ценной частью пека, они имеют высокое коксовое число, чем и объясняется их высокая спекаемость.

Технологические опробования показали, что с увеличением содержания асфальтенов в связующем улучшаются свойства изделий – повышается прочность и снижается электропроводность.

Кокс, полученный из асфальтенов, имеет характерную крупноволокнистую структуру, напоминающую структуру нефтяного кокса, и отличается хорошей графитируемостью. При этом на выход кокса из пека в большой степени влияет наличие наполнителя (табл. 1.12).

Таблица 1.12

**Увеличение выхода кокса из пека и его составных частей
при добавлении порошка наполнителя**

Содержание порошка пекового кокса, %	Выход кокса при нагревании до 750 °С в течение 7 мин, %	
	из пека	из мальтенов и асфальтенов
0	61,6	48,0
30	61,9	50,2
50	65,0	55,2
70	81,6	66,0
90	84,8	70,5

Кокс, полученный из этой фракции, характеризуется большой усадкой, высокой степенью анизотропности микроструктуры, а материалы, приготовленные на основе пеков с повышенным содержанием этой фракции, обладают высокими теплофизическими и физико-механическими свойствами.

При этом фракция мальтенов, характеризующаяся малым отгоном, способствует улучшению структуры материала, повышению его графитируемости и усадки. Чем выше степень ароматичности этой фракции, тем благотворнее ее влияние на процесс формирования углеродного материала.

Нерастворимая часть пека (свободный углерод). Изучению не растворимой в толуоле части каменноугольного пека посвящено большое количество работ.

Роль свободного углерода в электродной технологии интересовала исследователей с момента применения пека в качестве связующего. Считалось, что свободный углерод, не будучи плавким, не может быть связующим и представляет собой инертную составляющую пека.

Однако в настоящее время свободному углероду отводится активная роль участника в образовании коксового числа связующего. В ряде работ убедительно установлено, что в известных условиях при нагревании α -фракция проходит стадию пластического состояния и коксуется. Учитывая, что эта фракция состоит как бы из двух компонентов: α_1 -фракции (например, частички угольной пыли) на 25 % и α_2 -фракции (растворимая в хинолине часть), коксовое число составляет около 75 % от свободного углерода в целом.

Прежде всего следует отметить, что с увеличением содержания свободного углерода в связующем механическая прочность резко возрастает. Одновременно ухудшается электропроводность как за счет того, что кокс свободного углерода обладает повышенным сопротивлением, так и за счет уменьшения усадки материала при повышенном содержании α -фракции. Поэтому необходимо избирательно подходить к выбору критериев качества, в том числе к содержанию α -фракции пека в зависимости от требуемых свойств конечной продукции. Например, удельное электросопротивление является важнейшей характеристикой графитированных электродов, а для изделий из конструкционных графитов чаще важнее прочность.

Качеством пека предлагается управлять добавкой в пек мелкодисперсных фракций наполнителя, например нефтяного кокса, и отказа от применения дополнительной термообработки пека на стадии доводки, так как увеличение содержания α -фракции достигается за счет ценной части пеков – мальтенов и асфальтенов. При этом необходимо уменьшить количество тонких фракций в исходной шихте на величину, добавленную в пек.

Так, для мелкозернистых материалов содержание в пеке α_1 -фракции свыше 4 % способствует снижению прочности, разуплотнению и увеличению

электросопротивления. Для крупнозернистых материалов увеличение α_1 -фракции в пеке до 18 % положительно влияет на физико-механические свойства материалов. Наблюдаемое снижение кажущейся плотности мелкозернистых материалов, приготовленных на пеке с повышенным содержанием α_1 -фракции, объясняют отрицательным влиянием этого компонента на формирование текстуры кокса из связующего. Снижается и величина коэффициента термического расширения (на 20 – 25 %) с увеличением содержания α -фракции в пеке от 28 до 44 %, а именно:

Пек каменноугольный с температурой размягчения, °С	α , 10^{-6} 1/град
70	45,5
80	40
100	38
120	37
140	36

Успешное применение за рубежом высокотемпературных пеков в качестве связующих при производстве графитированных электродов и анодных масс свидетельствует о положительном влиянии α -фракции (в таких пеках эта фракция является преобладающей) на свойства получаемых материалов. Независимо от технологии производства этих материалов повышение содержания в пеке α -фракции приводит к увеличению кажущейся плотности, механической прочности и к некоторому снижению удельного электросопротивления.

Исследования, проведенные на антрацитовом наполнителе (концентрат Ш-25) дали аналогичные результаты. Было показано, что при замене среднетемпературного пека высокотемпературным (температура размягчения 150 °С) при одинаковом наполнителе кокс получается с большей плотностью и механической прочностью.

Однако с повышением температуры размягчения необходимы более высокие температуры для достижения одинаковой степени смачиваемости. Краевой угол смачивания изменяется с температурой тем медленнее, чем более уплотнен пек. Ухудшающаяся при этом плотность массы при перегреве объясняется изменением капиллярного давления, частичной впитываемостью пека в поры и капилляры наполнителя. Отмечено также, что адгезия с пеком связана

со структурой наполнителя и уменьшается по мере ее упорядочения в ряду: сырой нефтяной кокс – искусственный графит.

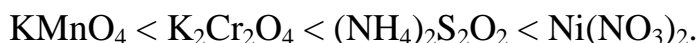
При применении высокотемпературного пека необходимо корректировать технологию не только на стадиях приготовления массы и ее прессования, но и на переделе обжига, так как при обжиге заготовок на высокотемпературном пеке необходимо учитывать, что процесс выделения летучих из пека характеризуется более узким интервалом со смещением максимума в область более высоких температур. Несоответствие скорости подъема температуры в заготовках в данном интервале характеру выделения летучих может приводить к деформации и растрескиванию заготовок.

Свою специфику имеет применение пека с повышенным содержанием α -фракции в технологиях производства углеродных конструкционных материалов как при прошивном прессовании, так и при прессовании в «глухую» матрицу. Использование пека с повышенной температурой размягчения приводит к росту макропористости материалов, увеличению объема недоступной пористости.

Для конструкционных графитов на этом пеке величины удельной поверхности, реакционной способности и коэффициента термического расширения с ростом содержания пека в массе уменьшаются, а микротвердость, коэффициент газопроницаемости и динамический модуль упругости увеличиваются.

Модифицирующие и другие добавки в пек. В целях улучшения эксплуатационных характеристик углеграфитовых материалов, влияния на технологические параметры их производства целесообразно использовать добавки некоторых химических реагентов к каменноугольному пеку.

Так, введение окислительных неорганических реагентов повышает выход кокса при коксовании пека, причем по возрастающей эффективности их можно расположить в ряд:



Выделяющиеся кислород, диоксид азота и оксид металла обусловили окислительную конденсацию пека при термической обработке с образованием высокомолекулярных соединений и более мелких молекул (компоненты газа, реакционная вода), выход которых также увеличивался.

1.3.2. Синтетические смолы

Особо следует отметить применение искусственных смол в качестве связующих для некоторых видов изделий (электрощеток, конструкционных мате-

риалов). Возможность их применения обусловлена тем, что давая относительно высокий коксовый остаток, смолы не являются канцерогенными. В табл. 1.13 приведены основные характеристики некоторых полимерных смол.

Таблица 1.13

Характеристики полимерных смол

Тип полимера	Коксовый остаток мас.% при 800 °С	L _c , нм	d ₀₀₂ , нм
Фенолформальдегидные смолы	50 – 60	6,8 – 7,2	0,343
Полиимидные	60	7,5	0,344
Фурфурольные (фурановые)	63	7,5	0,344
Полибензол	73 – 75	4,0	0,345

Наибольшее распространение получили *фенолформальдегидные смолы* (ФФС) из-за их относительной дешевизны, значительной прочности по сравнению с другими смолами, а также способности обеспечивать высокую степень сшивки мономеров.

В зависимости от поведения при повышенных температурах все синтетические полимеры можно разделить на термопластичные и термореактивные.

Термопластичные при нагревании размягчаются и становятся вязкожидкими, а при охлаждении переходят в твердое состояние без изменения первоначальных свойств.

Термореактивные смолы на холоду или при нагревании превращаются в твердые неплавкие и нерастворимые материалы.

В настоящее время плавкие и растворимые смолы, неспособные переходить при нагревании в неплавкое и нерастворимое состояние, называют новолачными, а смолы, способные к такому переходу, – резольными.

Новолачные смолы превращаются в неплавкое и нерастворимое состояние с помощью отвердителя, например гексаметиленetetрамина.

Специфика строения ФФС оказывает существенное влияние на характер, глубину и скорость их термоотверждения. Макромолекулы новолачной и резольной смол представлены в виде структурных формул на рис. 1.13:

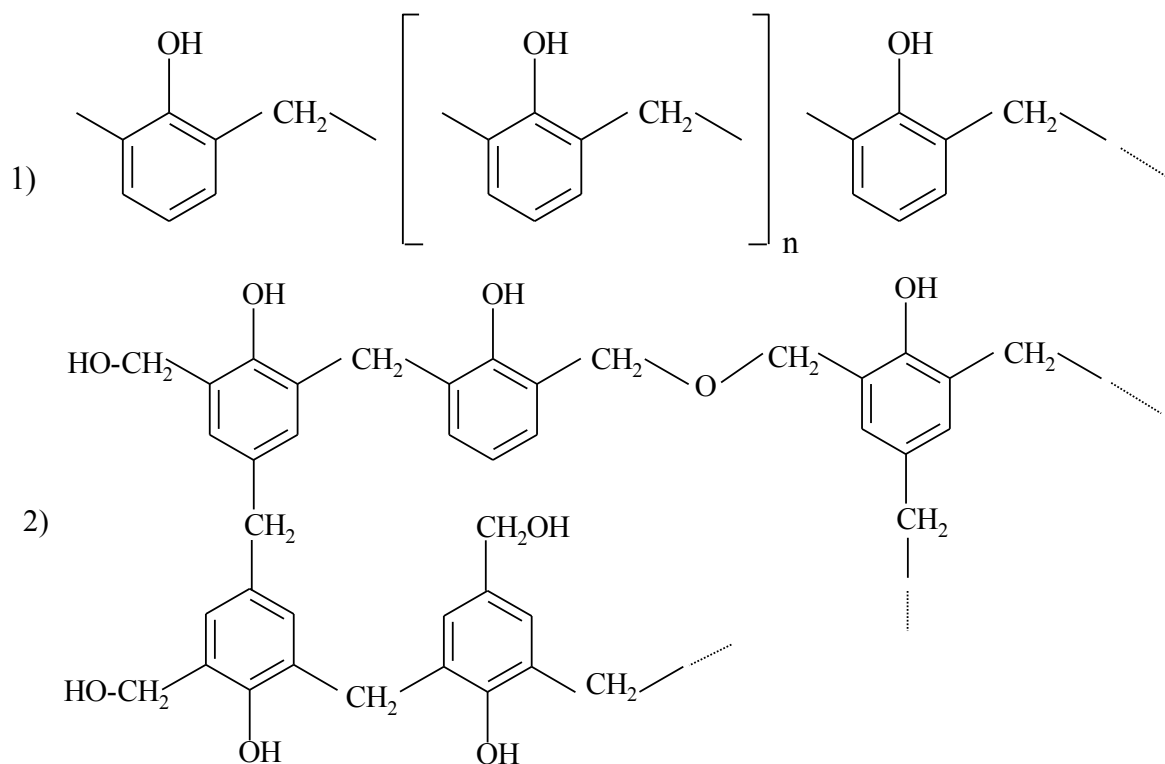


Рис. 1.13 Структурные фрагменты новолачной (1) и резольной (2) смол:

Полиимидные смолы содержат в основной или боковой цепи молекулы циклическую имидную группу (рис. 1.14,а), в которой А – моно- или биядерная ароматическая группа.

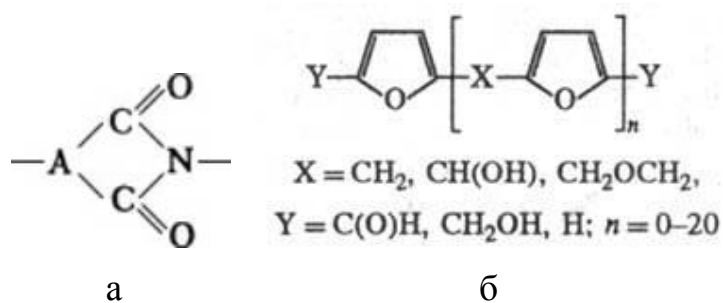


Рис. 1.14 Структурные фрагменты полиимидных (а) и фурановых (б) смол

Фурановые смолы (рис. 1.14,б) представляют собой продукты конденсации и ионной полимеризации фурфуrolа или фурфурилового спирта, фурановые циклы которых соединены различными мостиковыми группами и содержат свободные функциональные группы в концевых звеньях.

2. ПРОИЗВОДСТВО УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Для углеграфитовых материалов наиболее рациональна классификация по областям их применения.

– *Электродные изделия.* В эту группу входят собственно электроды круглого и квадратного сечения, аноды для электролиза расплавленных электролитов и водных растворов, блоки для кладки проводящих подов (поверхности, на которые помещаются термообрабатываемые изделия) и футеровки электрических печей и электролизных ванн.

– *Огнеупорные изделия.* К ним относятся блоки для доменных печей (соприкасающиеся с расплавленным металлом), футеровочные блоки и плиты для печей и т.д.

– *Химически стойкие изделия.* Теплообменная аппаратура различных конструкций из графитовых материалов; химически стойкие плитки и блоки для футеровки резервуаров, травильных ванн, башен и т.д.

– *Электроугольные изделия.* Щетки для скользящих контактов электрических машин, осветительные угли для дуговых ламп – прожекторов (киносъемочных, кинопроекторных), элементные угли, сварочные угли, детали для микрофонов.

– *Антифрикционные изделия.* Уплотнительные кольца для валов паровых турбин и поршней мельниц и компрессоров, вкладыши для подшипников, уплотнительные кольца для гребных валов речных и морских судов.

– *Графитированные блоки и детали для «атомных котлов».*

– *Электродные массы.* Самоспекающиеся массы для печных электродов непрерывного действия, самоспекающиеся массы для анодов электролизных ванн с расплавленным электролитом, массы для набивки печных подов и монтажа футеровок из углеродистых блоков.

Свойства углеграфитовых материалов будут зависеть от двух основных факторов:

- сырьевых материалов, используемых в производстве;
- технологии изготовления.

При этом на формирование свойств получаемых материалов оказывает влияние не только изменение температурно-временного режима или изменение характера среды (инертная, окислительная, восстановительная), но и изменение размеров частиц наполнителя (например, кокса) при изготовлении углеграфитовых изделий.

Анизотропия физических и механических свойств углеграфитовых материалов будет зависеть не только от анизотропии углеродистых веществ, из которых изготавливаются изделия, но и от условий формирования изделий. Так во время прессования развивается предпочтительная ориентация частиц. При прессовании выдавливанием продолговатые и пластинчатые частицы располагаются наибольшими размерами параллельно направлению прессования. При прессовании в пресс-форму они располагаются перпендикулярно движению плунжера. Свойства материалов, получаемых выдавливанием, показывают большую анизотропию, чем прессованных в пресс-форму.

Различают *физические, механические и химические* свойства углеграфитовых и углеродных материалов.

К *физическим свойствам* относят, например, *плотность* (г/см^3). Для искусственных и натуральных графитов она равна 2,23 – 2,25. Для материалов, прошедших обжиг ($t = 1300\text{ }^\circ\text{C}$), плотность колеблется в пределах 1,90 – 2,10, сажа имеет плотность 1,8 – 1,9, антрацит – 1,84 – 1,95.

Пористость углеродных материалов определяет области их применения и колеблется в широких пределах, от 10 до 60 % в зависимости от технологии получения и используемых сырьевых материалов.

Наилучшей электропроводностью обладают материалы, прошедшие высокотемпературную обработку ($t = 2700 - 3000\text{ }^\circ\text{C}$). Так, удельное электрическое сопротивление графитированных материалов на основе кокса при комнатной температуре колеблется в пределах 7 – 20 Ом·мм²/м, а для неграфитированных 30 – 100 Ом·мм²/м.

Теплопроводность. Графит – единственное неметаллическое вещество, теплопроводность которого больше, чем у многих металлов (например, свинца, железа). Теплопроводность углеграфитовых материалов колеблется в широких пределах. Для природного графита она составляет 125 – 200 Дж/(м·с·К), а для неграфитированных только около 1,25 – 2,5 Дж/(м·с·К).

Физическими свойствами являются также *магнитная восприимчивость, теплоемкость, коэффициент линейного расширения.*

К основным механическим свойствам изучаемых материалов относят прежде всего *прочность (σ)*. Пределы прочности (Н/см^2) материала измеряются при разрыве, сжатии и изгибе. Так для графитовых изделий $\sigma = 4000 - 2000$ – при разрыве; $\sigma = 2400 - 3200$ – при сжатии; $\sigma = 750 - 3750$ – при изгибе.

Модуль упругости (E) – для графитов $4500 - 5500 \text{ Н/мм}^2$, для углеродистых материалов $3000 - 6000 \text{ Н/мм}^2$.

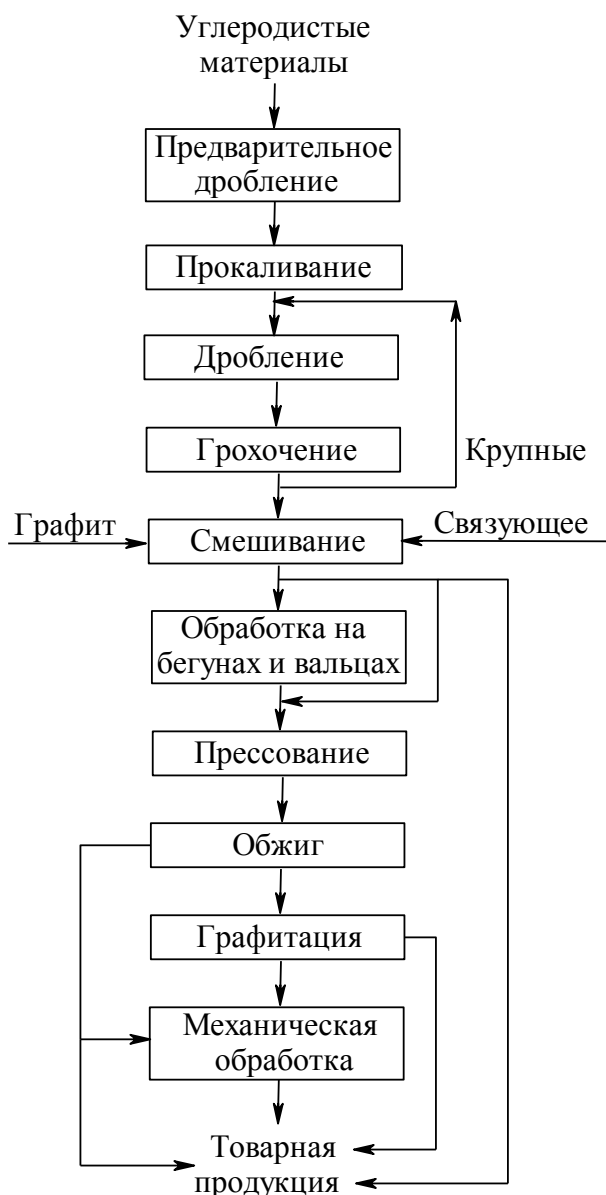


Рис. 2.1. Принципиальная схема производства углеграфитовых материалов

Коэффициент трения. Графит обладает высокими самосмазывающими свойствами. Применение графита в качестве антифрикционного материала широко распространено.

Химические свойства определяются в первую очередь окислительной стойкостью по отношению к кислороду воздуха. Углеродные материалы начинают окисляться на воздухе около $350 \text{ }^\circ\text{C}$, а графит – около $450 \text{ }^\circ\text{C}$.

В 80-х годах XIX столетия были разработаны и применены в промышленности основные технологические приемы получения углеграфитовых изделий: измельчение твердого углеродного наполнителя, смешивание его со связующим (пекон), прессование «зеленых» заготовок, обжиг этих заготовок, затем их графитация. На рис. 2.1 представлена современная принципиальная схема производства углеграфитовых материалов.

Основные технологические операции сохранились до сих пор при получении углеграфитовых материалов, хотя и усложнились рядом дополнительных операций.

Основными операциями, определяющими процесс получения углеграфитовых материалов, являются прокаливание, прессование, обжиг и графитация. Остальные операции можно отнести к подготовительным, обеспечивающим главные стадии.

2.1. Прокаливание

Прокаливанием называется термическая обработка углеродистых материалов без доступа воздуха при высокой температуре. Этой операции подвергаются все углеродные наполнители, за исключением графитов и сажи. Прокаливание – одно из основных и решающих звеньев производственного цикла в технологии углеграфитовых материалов, так как существенно влияет на формирование качественных показателей и эксплуатационных свойств готовой продукции. Основная цель прокаливания заключается в предварительной усадке углеродистых наполнителей. Это позволяет контролировать объемные изменения при последующей термической обработке «зеленых» заготовок и физические и механические свойства готовых изделий.

При прокалке углеродистых наполнителей одновременно с усадкой происходят различные физико-химические изменения: удаляется основная масса летучих, увеличивается кажущийся и истинный удельный вес, повышается электропроводность и механическая прочность. На рис. 2.2 приведены температурные зависимости изменения свойств прокаливаемых материалов.

Соответственно меняется и усадка, для нефтяных коксов достигая максимума к 600 °С. Абсолютная величина усадки неодинакова для различных углеродистых наполнителей и зависит от их природы, состава и микроструктуры. Наибольшее влияние оказывает выход летучих веществ. Выделение летучих для всех видов углеродистых наполнителей начинается при 200 – 250 °С и непрерывно возрастает с повышением температуры прокаливания. Однако количество газов с повышением температуры увеличивается неодинаково для всех углеродистых наполнителей.

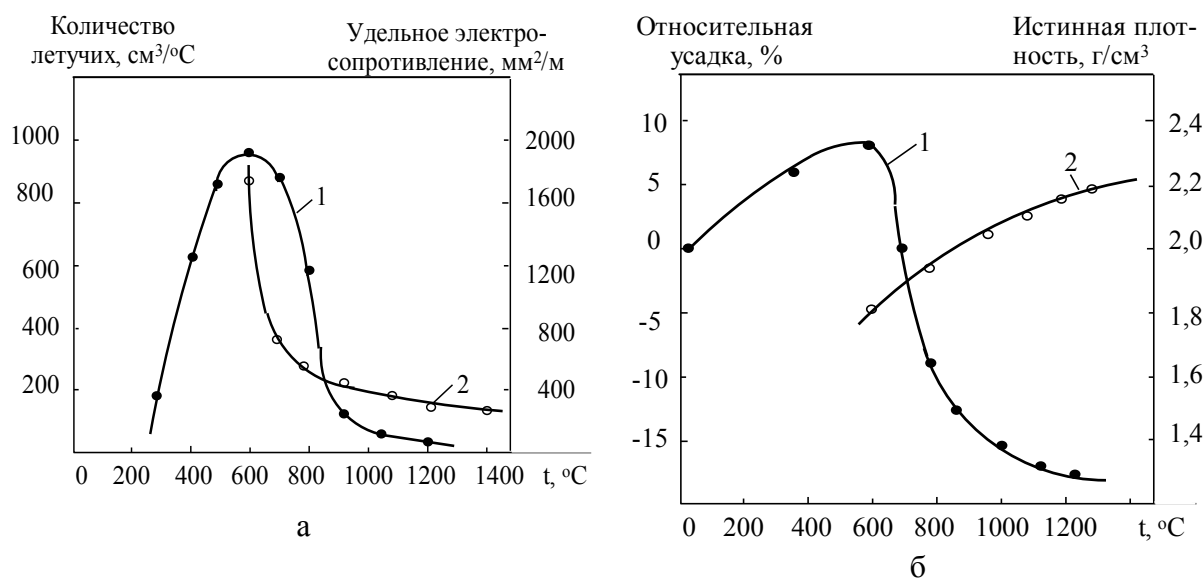


Рис. 2.2. Зависимость характеристик крекингового нефтяного кокса от температуры прокаливания:

а – выделение летучих (1), электрическое сопротивление (2); б – относительная усадка (1), истинная плотность (2)

У антрацита, например, количество выделяющихся летучих нарастает более плавно, чем у нефтяных коксов. По мере подъема температуры продукты пиролиза в летучих становятся преобладающими, например, при 700–1000 °C содержание водорода в них достигает 80 – 90 об.%, т.е. выделяющиеся летучие вещества почти полностью претерпевают пирогенетическое разложение до элементарного углерода и водорода. Образовавшийся углерод отлагается плотным слоем на поверхности и в порах прокаливаемого материала, повышая его механическую прочность. При дальнейшем нагревании наблюдается уже незначительное газовыделение. С переходом в область температур 1200 – 1400 °C газовыделение практически завершается. Только после окончания газовыделения прекращается уплотнение углеродистого материала и происходит относительная стабилизация усадки. Это осуществляется при температуре прокаливания не ниже 1300 °C для коксов и 1400 °C для антрацитов. В процессе прокаливания завершается в основном образование плоских углеродных сеток. При стабилизации усадки уже практически не меняются химические свойства материалов. Прокаленные материалы могут выделять ничтожное количество летучих – обычно ниже 0,3 мас. %.

Прокаливание углеродных наполнителей проводят в специальных печах, которые могут быть разделены на три основные группы:

- электрические,
- вращающиеся барабанные,
- ретортные.

Они отличаются не только видом теплоносителя, но и условиями теплопередачи.

В *ретортных печах* материал нагревается косвенным образом, теплом, передаваемым через стенку из огнеупорного кирпича. Эти печи рассчитаны на использование только газового обогрева. Во вращающихся печах имеет место прямой нагрев, когда отопительные газы непосредственно контактируют с прокаленным материалом. Эти печи обогреваются продуктами сгорания газообразного или жидкого топлива. В электрических печах также осуществляется прямой нагрев прокаливаемых материалов, однако условия теплопередачи резко отличаются от условий во вращающихся печах: нагрев протекает за счет превращения электрической энергии в тепловую. Прокаливаемый материал выполняет функцию электрического сопротивления.

На рис. 2.3 представлена схема барабанной вращающейся прокалочной печи.

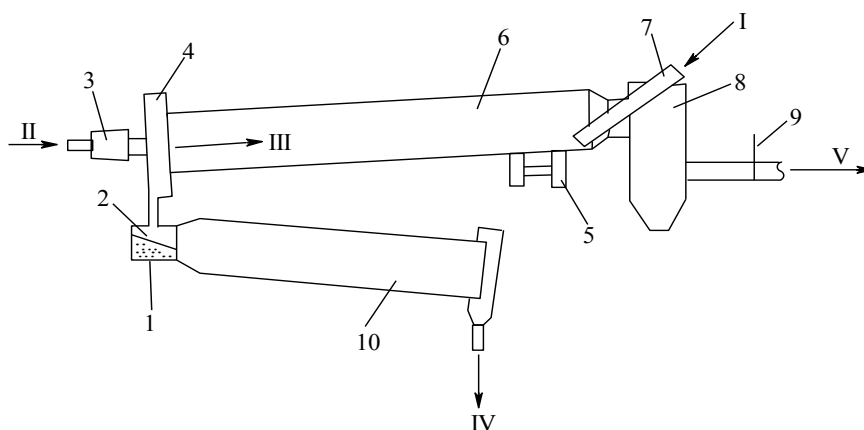


Рис. 2.3. Схема барабанной вращающейся прокалочной печи:

1 – песочный затвор, 2 – течка, 3 – горелка, 4 – горячая головка, 5 – привод печи, 6 – барабан печи, 7 – загрузочная течка, 8 – холодная головка, 9 – шиббер, 10 – холодильник; I – обжигаемый материал, II – топливо, III – горячие газы, IV – продукты обжига, V – отходящие газы

Печь представляет собой наклонный цилиндрический барабан 6, облицованный изнутри огнеупорным кирпичом и соединенный с двумя неподвижными головками: холодной 8 (задней) и горячей 4 передней. Холодная головка 8

связана с боровом (устройство для отвода продуктов горения) и имеет охлаждаемый водой питатель, через который в барабан поступает углеродистый материал. В передней головке 4 размещаются горелки 3 для подачи топлива и имеется течка 2 и песочный затвор 1, соединяющие верхний барабан 6 (печь) с нижним – холодильником 10. Последний предназначен для охлаждения прокаленного материала и снаружи орошается водой. За счет наклона и вращения барабана прокаливаемый материал перемещается по длине печи и интенсивно перемешивается.

Вращающиеся печи могут быть запроектированы на любую необходимую производительность; их диаметр достигает 4 – 6 м, длина до 100 м.

По длине барабан можно условно разделить на три зоны. В первой зоне происходит подсушка и подогрев материала, во второй – прокаливание. Это зона максимальных температур в печи до 1400 °С, ее длина определяется длиной факела горения и составляет 3 – 10 м. Максимальная длина факела бывает при прокаливании материалов с высоким выходом летучих веществ (нефтяные коксы). Третья зона – наиболее короткая (1,5 – 2 м) – это зона охлаждения. Она располагается около передней головки барабана.

От размеров зон (особенно зоны прокаливания) зависит производительность печи и угар материала. С удлинением зоны прокаливания увеличивается продолжительность пребывания материала при высоких температурах. При большем удалении факела от передней головки возрастает сгорание (угар) прокаленного материала.

Температурный режим печи обеспечивается путем изменения подачи топлива и создания оптимального разрежения. Необходимым условием является герметичность печи. Только в этом случае можно четко регулировать количество подаваемого воздуха в печь.

При прокаливании в барабанных печах углеродистый материал измельчается: часть материала (10% и более) теряется вследствие уноса мелких частиц с дымовыми газами и сгорания (угара).

Вращающиеся прокалочные печи отличаются высокой производительностью и надежностью в эксплуатации. Прокаленный в них материал обладает равномерными свойствами (меньше различается по выходу летучих веществ).

Ретортные печи относятся к типу шахтных печей непрерывного действия с передачей тепла через стенку. Используют печи, работающие по принци-

пу прямотока и противотока. На рис. 2.4 представлена конструкция печи, работающей по принципу прямотока.

Основной элемент печи – вертикальная реторта 1 овального сечения, выложенная из шамотного кирпича. Реторты группируются по четыре в секции. Печи имеют от 2 до 5 секций. Реторта обогревается с двух сторон. В простенках расположены горизонтальные каналы. В верхнем канале сжигается отопительный газ 3. Образовавшиеся дымовые газы VI по каналам движутся вниз, передавая тепло опускающемуся вниз прокаливаемому материалу I.

Каждая реторта имеет сверху загрузочное устройство, а в нижней части охлаждающее устройство 2, заканчивающееся разгрузочным приспособлением. Охлаждающее устройство снабжено водяной рубашкой. Загрузочное и разгрузочное приспособления обеспечивают герметизацию реторты и охлаждающего устройства.

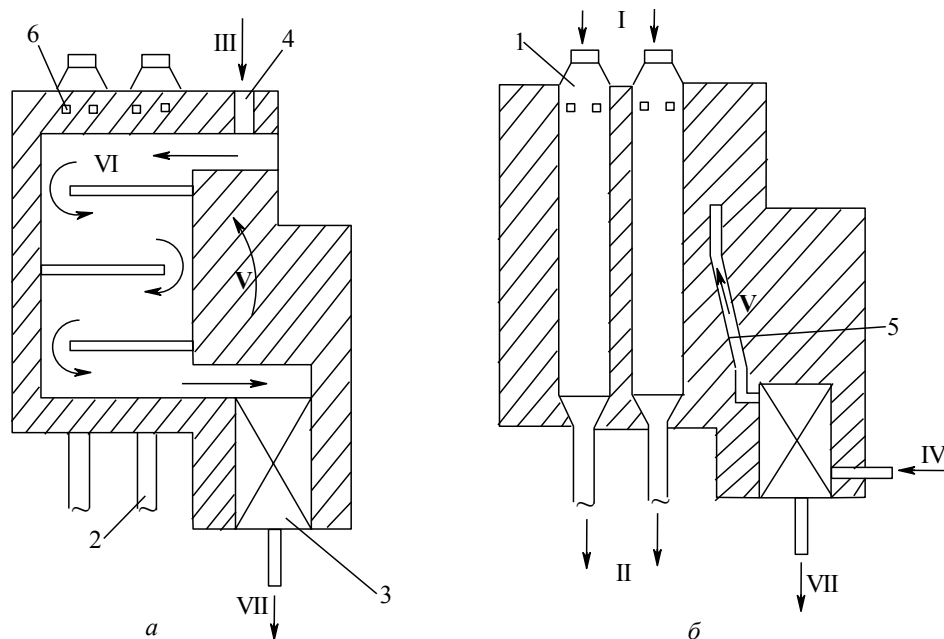


Рис. 2.4. Схема ретортной печи:

а – разрез по отопительному простенку; *б* – по ретортам: 1 – реторта, 2 – охлаждающее устройство, 3 – рекуператор, 4 – канал для топливного газа, 5 – канал для горячего воздуха, 6 – окна для летучих веществ; I – прокаливается материал, II – прокаленный материал, III – топливный газ, IV – холодный воздух, V – подогретый воздух, VI – горячие дымовые газы в простенке, VII – дымовые газы

Обогрев реторты возможен за счет сгорания не только отопительного газа 3, но и летучих продуктов, выделяющихся при прокаливании. Для вывода летучих продуктов в верхней части реторт имеются специальные окна 6 через которые летучие по соединительным каналам поступают к горелкам, расположен-

ным в простенках. Воздух, подаваемый на горение IV, подогревается в керамических рекуператорах 3.

При прокаливании нефтяных коксов (полукоксов) лишь около 40 % общего количества тепла, поступающего в печь, образуется за счет сгорания отопительного газа. Продолжительность пребывания материала в реторте 24 – 32 ч. Максимальная температура нагрева материала 1150 – 1200 °С. За счет небольшого подсоса воздуха в реторту некоторое количество прокаливаемого материала (2 – 3 мас.%) сгорает.

Из-за плохой организации теплопередачи в прямоточной прокалочной печи ее КПД составляет около 40 %. Низка и производительность печи.

В электрических печах можно обеспечить более высокую температуру прокаливанию, чем в других печах, поэтому их применяют для прокаливания антрацитов. Недостатком этих печей является трудность управления процессом из-за неравномерного распределения температур по объему печи. За счет возникновения местных электрических дуг происходит перегрев, часть материала может графитироваться.

2.2. Прессование

Прежде чем приступить к обжигу, необходимо придать подготовленной массе определенную форму и размер, что достигается в результате ее прессования. При производстве углеграфитовых материалов используют два основных метода прессования – в пресс-форму и выдавливанием через мундштук. Наиболее распространен второй метод. Кроме того, используют вибраторы (вибропрессование). Общим для всех методов прессования является то, что в определенных условиях под действием внешнего усилия материал подвергается пластической деформации, когда он течет подобно жидкости. Пластичность обусловлена внутренним трением связующего, его адгезионными свойствами, трением зерен углеродистого материала и т.д. Качество получаемых «формовок» зависит от количества связующего, температуры и давления прессования, гранулометрического состава и формы зерен и других факторов, влияющих на процесс прессования.

Прессование в пресс-форму. Этот способ используется в основном при производстве конструкционных материалов, щеток для электрических машин и др., для которых необходимы высокая плотность, тонкая однородная структура.

К недостаткам способа следует отнести неравномерное распределение давления в прессуемой массе за счет потерь давления на трение о стенки пресс-формы и между частицами самой массы. Значительная неравномерность уплотнения массы приводит к образованию трещин и получению бракованных изделий, особенно если это изделия сложной формы.

Холодному прессованию, т.е. прессованию при температуре 20 – 30 °С, подвергают пресс-порошки – массы, охлажденные после вальцевания, а часто и после обработки на бегунах. Материалы, получаемые способом холодного прессования, имеют высокую пористость – до 20 %. Поры в основном открытые, поэтому такие материалы обладают значительной газо- и водопроницаемостью. Горячее прессование имеет ограниченное распространение и используется тогда, когда форма и размеры формовок соответствуют форме и размерам товарной продукции (аноды для электролиза алюминия, блоки электролизеров и электродов). Прессование осуществляется на гидравлических прессах под давлением 50 – 70 МПа с выдержкой при максимальном давлении в течение 30 – 60 с.

Прессование выдавливанием. Этот процесс прессования осуществляют в открытом с одной стороны цилиндре, заканчивающемся мундштуком, через который под давлением выдавливается прессуемая масса. Этим методом можно получать формовки диаметром от 1 – 2 до 1500 мм и более и любой длины. Последняя ограничивается лишь условиями проведения последующих операций (переделов): обжига и графитации. В отличие от прессования в пресс-форму давление прессования выдавливанием зависит от пластических свойств массы, содержания в ней связующего и его свойств. Чем больше связующего в массе и выше температура, тем ниже давление прессования. Однако высокое содержание связующего в спрессованных изделиях может привести к прикоксовыванию части засыпки во время обжига изделий. Гидравлические прошивные прессы для прессования выдавливанием по конструкции аналогичны прессам для прессования в пресс-форму. Основное отличие заключается в том, что вместо пресс-формы устанавливается контейнер с мундштуком. Схема гидравлического прошивного пресса представлена на рис. 2.5.

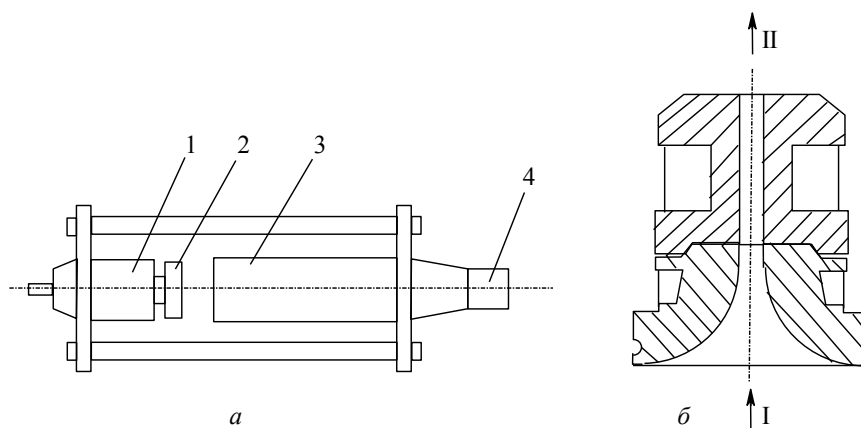


Рис. 2.5. Схема гидравлического прошивного прессы

a – схема прессы, *б* – мундштук. 1,3 – цилиндры, 2 – поршень, 4 – мундштук;
 I – прессуемая масса; II – готовое «зеленое» изделие

В двух стальных цилиндрах, расположенных по одной оси, движутся один или два поршня, работающих совместно. В цилиндр 1 под давлением поступает жидкость и заставляет передвигаться поршень 2 в сторону цилиндра 3 с мундштуком 4. Масса выдавливается в контейнер через мундштук под давлением движущегося поршня.

Отпрессованные тем или иным способом изделия поступают на обжиг.

2.3. Обжиг

Обжиг – одна из важнейших технологических операций. Спрессованные изделия («зеленые» заготовки) представляют собой блок, состоящий из мелких частиц углеродистых наполнителей, сцементированных между собой связующим. Связующее прочно прилипает к твердым поверхностям углеродистых материалов, затем при обжиге затвердевает, превращаясь в кокс. Таким образом, создается единое углеродистое тело, обладающее определенными физическими, механическими, электрическими и другими свойствами. Свойства обожженных материалов (например, механические) находятся в прямой зависимости от количества образовавшегося из связующего при обжиге кокса. Длительность и условия проведения обжига должны обеспечивать максимальное образование кокса из связующего вещества.

Важнейшими составляющими режима обжига являются изменения температуры в разных частях печи, состав газовой среды и положение в ней «зеленых» заготовок. «Зеленые» заготовки при нагревании сильно размягчаются и легко деформируются под действием собственной нагрузки. Поэтому при за-

грузке электродов в обжиговую камеру их пересыпают измельченным углеродистым материалом, который называют засыпкой. Она предотвращает деформацию «зеленых» заготовок в процессе обжига, а также предохраняет их от окисления. В процессе обжига спрессованные заготовки постепенно нагревают до 800 – 1100 °С, а затем постепенно охлаждают.

При нагревании заготовок до 200 – 250 °С происходит размягчение пека, заготовки становятся непрочными. Увеличивается объем заготовок, причем уменьшения массы не происходит. При этих температурах пек в порах электрода перераспределяется, что вызывается капиллярными силами. Одновременно начинаются миграционные процессы связующего. При дальнейшем нагревании развитие миграционных процессов продолжается, а также начинается заметное выделение летучих веществ. Оно тесно связано с химическим разложением связующего, так как испаряются вещества, не только находившиеся ранее в электродной массе, но и вновь образующиеся в результате термического разложения. При этом почти 20 % от общего количества летучих выделяется при 300 °С.

Вследствие испарения летучих веществ уменьшается объем элементов структуры заготовки. Это приводит к их усадке, причем с уменьшением скорости нагревания выход летучих веществ уменьшается. При температуре около 400 °С прочность изделий еще очень низка, она начинает заметно возрастать при 600 °С, когда из пека удаляется основная масса летучих веществ. Одновременно резко возрастает электропроводность.

Выше 600 °С изменение свойств обжигаемой заготовки замедляется, происходит превращение полукокса в кокс. Внешняя и внутренняя усадка постепенно уменьшаются, а истинная плотность, пористость, а также прочность, твердость и электропроводность увеличиваются.

После окончания обжига изделия (например, электроды) охлаждают. При охлаждении наблюдаются следующие явления. После отключения камеры обжиговой печи, в которой находятся обожженные изделия, охлаждение электрода начинается с периферии. В начале процесса охлаждения во внутренних частях электрода еще сохраняется высокая температура, сопровождаемая усадкой, а во внешних частях электрода усадка уже прекратилась. Охлаждение внешних частей опережает охлаждение внутренних, усиливая внутреннее напряжение.

Возникшие внутренние напряжения могут привести к образованию трещин и даже к разрушению электрода.

В камере обжиговой печи наряду с основными процессами коксования пека (связующего) протекают вторичные процессы – разложение углеводородных газов на раскаленных поверхностях обжигаемых заготовок. Эти газы выделяются из обжиговых изделий и заполняют весь свободный объем камеры. Углеводородные газы разлагаются с образованием пироуглерода, который в виде твердого слоя откладывается в порах и на поверхности обжигаемых заготовок. В результате выход кокса повышается, происходит блокирование пор и повышение прочности изделий.

На технологические условия проведения процесса обжига существенное влияние оказывает и конструкция печи. Для обжига крупных электродных изделий используются многокамерные обжиговые печи, а для мелких электродных материалов иногда используют туннельные печи, за рубежом применяются электрические обжиговые печи. В России в основном пользуются многокамерными сводовыми печами, конструкцию которых мы рассмотрим ниже. На рис. 2.6 представлена схема многокамерной обжиговой печи.

На схеме видно, что печь состоит из большого числа отдельных камер, расположенных в непосредственной близости одна от другой и соединенных между собой каналами для последовательного перехода газов из одной камеры в другую.

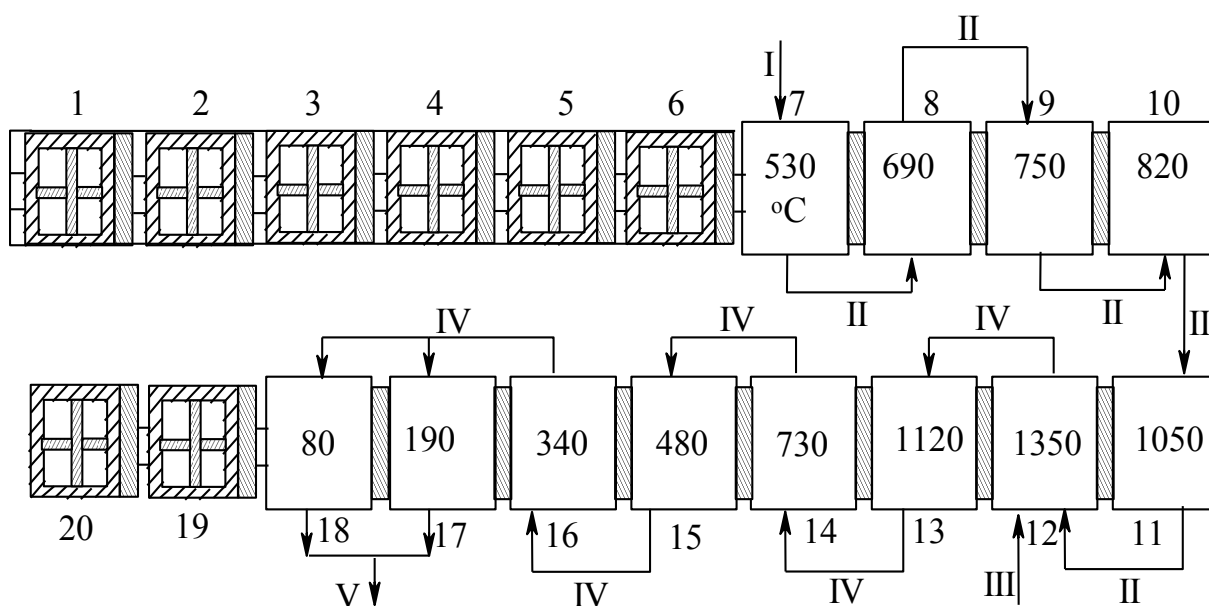


Рис. 2.6. Схема многокамерной обжиговой печи:

1–20 – камеры. I – холодный воздух; II – горячий воздух; III – топливный газ; IV – дымовые газы на обогрев заготовок; V – отходящие газы на сброс в дымовую трубу

Многокамерные печи строятся с числом камер 20 – 30; в зарубежной практике встречаются печи с бóльшим числом камер. Все камеры расположены в два ряда. Печи работают на газообразном топливе, которое может подводиться к каждой камере по газопроводам, расположенным по обе стороны каждого ряда. При помощи разводящей арматуры газ может быть направлен в любую камеру. Вдоль печи по обеим внешним сторонам камер располагаются борона для вывода дымовых газов. Любая камера при помощи специальных устройств может присоединяться к борону. Борон в свою очередь соединен с дымовой трубой для выброса дымовых газов в атмосферу.

Многокамерная печь относится к печам непрерывного действия. Посмотрев на схему, можно убедиться, что каждая камера работает по периодическому циклу, но печь в целом работает непрерывно.

Чтобы представить работу многокамерной печи, воспользуемся схемой печи, изображенной на рис. 2.6. Представим себе, что в какой-то момент газообразное топливо подведено к камере 12, где оно смешивается с воздухом. Происходит сжигание газа. Следовательно, в камере 12 будет максимальная температура или, как говорят, камера находится «на огне». Дымовые газы не выбрасываются сразу в трубу, а предварительно проходят через ряд камер (камеры 13 – 18) и, подогревая загруженные в них изделия, значительно охлаждаются. Дымовые газы проходят через такое число камер, которое обеспечивает понижение их температуры до 180 – 200 °С. Дальнейшее снижение температуры дымовых газов нецелесообразно. Энтальпия их невелика, а лишние камеры вызовут осложнения по ведению режима обжига. Необходимый для сжигания газа воздух проходит предварительно через ряд камер (камеры 7 – 11), в которых находятся уже обожженные, но еще не остывшие изделия, имеющие достаточно высокую температуру (до 1000 °С). Воздух, охлаждая изделия, сам нагревается и поступает в камеру обжига (камера 12) при температуре 600 – 800 °С.

Из описанного видно, что камеры с 7 по 18 находятся в системе обжига и охлаждения, а остальные камеры, не находящиеся в этой системе, разгружаются, загружаются и ремонтируются.

После окончания обжига в камере 12 в нее прекращается подача газа, она перестает быть огневой. Питание газом переводится на камеру 13, которая и становится огневой. В системе обжига также произойдут изменения. Камера 7 будет отключена, поскольку она достаточно охлаждена и поставлена под раз-

грузку, а камера 19, только что загруженная, будет подключена на подогрев (в систему обжига). Вместе с этим отходящие дымовые газы будут попадать в боров, а затем и в дымовую трубу также из камеры 19. Это достигается выполнением специальных систем отвода дымовых газов. Эти операции продолжаются непрерывно по замкнутому циклу.

Таким образом, в многокамерных печах используется тепло отходящих продуктов сжигания топлива и тепло остывающих изделий, поэтому многокамерные печи называют рекуперативными. Из описанного выше также видно, что изделия находятся все время в состоянии покоя, а передвигается по ходу обжига «огонь», поэтому эти печи называются еще печами с подвижной зоной огня.

В туннельных печах наблюдается обратная картина, изделия передвигаются, а зона огня неподвижна.

В многокамерных печах различаются три зоны – подогрева, обжига и охлаждения. В течение одного цикла, который длится четыре – шесть недель, каждая камера проходит последовательно стадию предварительного нагрева отходящими газами, затем стадию обжига и, наконец, медленного охлаждения воздухом, подаваемым для сжигания газа в огневую камеру.

Печь на всю высоту заглублена в грунт. Для удобства обслуживания печи оборудуются съемными сводами. Основным элементом закрытой обжиговой печи является камера. Между двумя соседними камерами расположен разделительный простенок, в котором имеются газовые, воздушные каналы, горелки и соединительные борозы, обеспечивающие вывод дымовых газов в трубу. На рис.2.7 представлен продольный разрез камеры обжиговой печи.

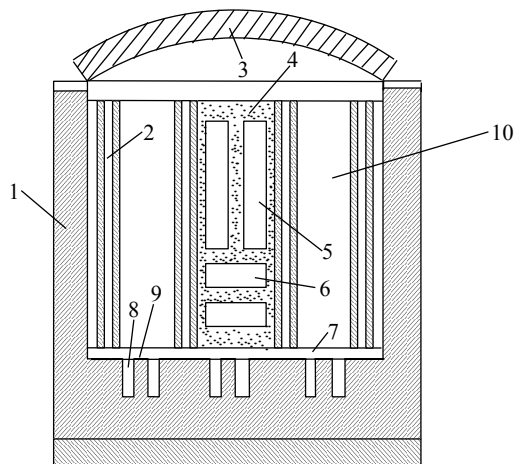


Рис. 2.7. Продольный разрез камеры обжиговой печи:

1 – камера, 2 – обогревательные каналы, 3 – съемный свод, 4 – засыпка, 5,6 – заготовки для обжига, 7 – подина муфеля, 8 – подподовое пространство, 9 – столбики для подины, 10 – муфель

Камера 1 разделена на три или шесть муфелей (кассет) 10, размеры которых определяются размерами обжигаемых изделий. Стенки муфелей выкладываются из фасонного шамотного кирпича с каналами 2 внутри, по которым движутся дымовые газы, нагревая стенку и загруженные изделия 5, 6. Стенки и подина 7 муфелей сооружаются на кирпичных столбиках 9. Столбики расположены таким образом, что обеспечивают прочное основание для муфелей и создают условия для свободного прохождения газов под подиной камеры. Съёмный свод состоит из жесткого металлического каркаса, выложенного для уменьшения массы и тепловых потерь легковесным огнеупорным фасонным кирпичом.

Отопительный газ поступает по газовым каналам в горелки, расположенные в разделительном простенке. Необходимый для горения воздух подается по воздушным каналам, которые также располагаются в простенке. Процесс сжигания газа происходит под сводом, а продукты сгорания распределяются по обогревательным каналам, где отдают тепло загружаемым изделиям, проходят под подом и по соединительным боровам поступают в трубу.

Перед загрузкой камеры на подину насыпают слой засыпки толщиной 50 мм, на нее помещают изделия. Промежутки между обжигаемыми заготовками заполняются засыпкой. Сверху также насыпают слой засыпки толщиной 200 – 300 мм, который для предупреждения горения покрывают тонким слоем коксовой мелочи.

После охлаждения изделий камеры разгружают. После снятия свода убирают верхний слой засыпки с помощью грейфера или пневматического устройства и затем извлекают изделия. Засыпку передают в отделение подготовки для повторного использования. Обожженные изделия очищают от приставшей засыпки и передают на склад.

Роль засыпки не ограничивается защитными функциями. Она оказывает большое влияние на состав и давление газовой атмосферы в печи. Выделяющиеся летучие вещества – продукты коксования пека – частично адсорбируются засыпкой, а частично пиролизуются. Пиролитический углерод тонким слоем отлагается на поверхности зерен засыпки. Поэтому в зависимости от ее адсорбционных свойств может изменяться газовая атмосфера в печи, что в свою очередь влияет на свойства обжигаемых изделий.

Чтобы избежать этого, к песку следует добавлять прокаленный антрацит соответствующего гранулометрического состава в соотношении по объему 1:1.

В России на электродных заводах довольно часто в качестве материала для засыпки используется металлургический кокс. Это наихудший вид засыпки, потому что он обладает очень низкой теплопроводностью, повышенной адсорбционной способностью, а также большой склонностью к спекаемости и прикоксовыванию к телу обжигаемого электрода.

Наиболее серьезный недостаток многокамерной сводовой печи – ограниченная возможность регулирования количества теплоносителя, вводимого в печь. Камеры, находящиеся вдали от огневой, недополучают тепла, что замедляет в них подъем температуры.

В туннельных печах обжигают мелкие углеграфитовые заготовки, в том числе щетки для электрических машин. За рубежом эти печи применяются и для обжига крупных заготовок. В туннельных печах заготовки находятся в тиглях, размещенных на вагонетках, которые, двигаясь по туннелю, последовательно проходят зоны подогрева, обжига и охлаждения (рис. 2.8).

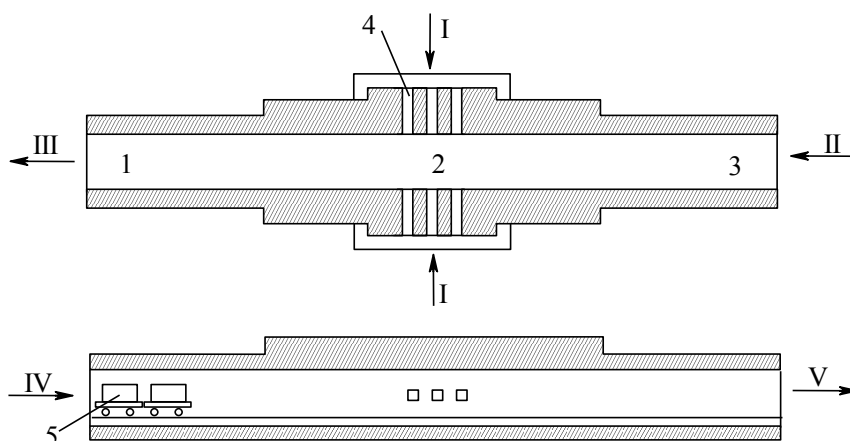


Рис. 2.8. Схема туннельной обжиговой печи

1 – зона подогрева, 2 – зона обжига, 3 – зона охлаждения, 4 – горелки, 5 – вагонетки; I – топливный газ, II – холодный воздух, III – дымовые газы, IV – «зеленые» заготовки, V – обожженные заготовки

По сравнению с многокамерными печами туннельные печи проще в эксплуатации, в них лучше условия труда, особенно при загрузке и разгрузке печи, так как эти участки размещаются в одном месте и легко могут быть механизированы.

Зона обжига 2 расположена примерно посередине туннеля; здесь же размещены горелки 4 для подачи отопительного газа. Вагонетки 5 с обжигаемыми

заготовками движутся навстречу горячим газам и постепенно нагреваются. Пройдя зону обжига, вагонетки охлаждаются воздухом, который вводится с противоположной стороны туннеля. Холодный воздух нагревается и используется далее для горения отопительного газа.

Как и в многокамерных печах, при обжиге заготовок используют засыпку. В вагонетках заготовки находятся в тиглях – корытообразных емкостях, выложенных из шамотного кирпича. На дно тиглей укладывают слой засыпки и затем рядами заготовки, которые пересыпаются засыпкой. Сверху тигли прикрывают крышками. Можно использовать также кессоны, в которых заготовки покрывают слоем засыпки.

В туннельных печах (как и в многокамерных) существует значительный перепад температур (до 300°C). К недостаткам туннельных печей следует отнести высокий расход огнеупоров, необходимость обслуживания подвижного состава, а также большой расход отопительного газа, который в расчете на 1 т продукции в 5 – 6 раз выше, чем в многокамерных печах.

2.4. Графитация

Графитация – процесс высокотемпературной обработки углеродных изделий, в результате которой они приобретают свойства графита. После графитации электропроводность, теплостойкость и химическая стойкость изделий сильно возрастают, твердость уменьшается, изделие легко поддается механической обработке.

По современным представлениям для всех углеродистых веществ, за исключением графитов, характерно отсутствие трехмерной атомной упорядоченности. В основе структурного элемента угля, кокса или сажи лежит двухмерная плоскость или сетка из шестиугольников атомов углерода с прикрепленными к плоскостям боковыми цепями в виде функциональных групп, радикалов и т.д. Структурные агрегаты образуются из разных комбинаций этих сеток с цепями. Они могут укладываться в пакеты параллельными слоями, но беспорядочно ориентированными относительно нормали к их плоскости, располагаться в кристаллиты параллельными слоями с упорядоченной ориентировкой слоев. Наряду с уложенными в пакеты атомными сетками имеется углерод, не ориентированный в сетки («аморфный»). С точки зрения структурных преобразований уг-

леродистого материала процесс графитации может быть представлен как переход от двухмерных к трехмерным кристаллическим образованиям углерода.

Углеродистые вещества различаются по размерам и степени упорядоченности углеродных сеток, по природе и составу «аморфного» углерода, а также по соотношению регулярной части и «аморфного» углерода. В связи с этим они обладают различной способностью к графитации.

К *графитируемым углеродистым веществам* относят нефтяные коксы, к неграфитируемым – технический углерод и коксовые остатки некоторых полимерных материалов. Последние состоят из малых по размерам графитоподобных слоев (до 10 нм), число их в блоках невелико. Нерегулярная часть («аморфная») составляет до 35 мас.% и жестко связывает мелкие блоки слоев, препятствуя их росту.

Неграфитируемые углеродистые материалы не текстурированы, и блоки графитоподобных слоев расположены в них хаотично. Для графитируемых веществ характерна бóльшая упорядоченность. Число слоев в блоках, их размеры значительно больше, а взаимная ориентация блоков напоминает идеальную структуру графита.

В настоящее время считают, что в графитируемых углеродистых веществах протекает процесс гомогенной графитации. При этом различают три основных стадии формирования структур.

На первой стадии графитации – при температурах до 1700 °С – происходят деструкция нерегулярной периферийной части гексагональных решеток и их взаимное «сшивание», благодаря чему размеры решеток растут.

На второй стадии графитации (до 2200 °С) наряду с увеличением размеров решеток и повышением степени двухмерной упорядоченности происходит повышение числа слоев в блоках. Удаляются атомы, находящиеся между слоями; образуются переходные формы углерода – турбостратные структуры. Атомы углерода в решетках таких структур не имеют идеального расположения и значительно смещены относительно плоскости решеток.

Третья стадия графитации протекает при дальнейшем повышении температуры. Здесь проходят процессы трехмерной кристаллизации, т.е. гексагональные решетки ориентируются относительно друг друга, а расстояние между ними уменьшается. При этом, вероятно, происходит движение отдельных слоев или целых групп слоев относительно друг друга.

Повышение температуры более 3000 °С приводит к сублимации углерода, т.е. переносу углерода через газовую фазу. Это так называемая гетерогенная графитация.

Пространственные затруднения в жестких неупорядоченных структурах неграфитируемых углеродистых веществ препятствуют протеканию графитации. Даже при нагревании до 3000 °С число слоев в боках увеличивается незначительно, а ориентация слоев относительно друг друга почти не происходит. Для таких углеродистых веществ возможна лишь гетерогенная графитация за счет конденсации паров углерода на центрах кристаллизации. В этом случае наблюдается существование двух фаз: твердой и газовой.

На графитацию неблагоприятно влияют примеси кислорода и других элементов, образующих с углеродом прочные соединения.

На практике конечные результаты графитации оценивают по таким показателям, как удельное электрическое сопротивление, действительная плотность материала, коэффициент трения и другие. Более совершенная структура графитоподобных материалов получается при проведении графитации под давлением. Получаемые таким методом искусственные графиты (так называемые «рекристаллизованные») по своим свойствам приближаются к свойствам монокристалла графита. Кристаллиты таких материалов имеют размеры на порядок выше, чем графиты обычных промышленных марок, и содержат небольшое количество дефектов. Они обладают высокой плотностью, тепло- и электропроводностью, а также значительной анизотропией свойств. Предельная температура, при которой должен заканчиваться процесс графитации, колеблется в пределах 2300 – 3000 °С. Скорость нагревания ограничивается, с одной стороны, стремлением получить более плотные изделия, а с другой, – не допускать образования трещин. Критический интервал температур, в котором протекают наиболее важные процессы, сопровождаемые усадкой, 1300 – 2100 °С. В этом интервале температуру следует поднимать медленно. Основная причина образования трещин при графитации заключается в неравномерном нагревании изделия по длине и сечению.

Графитация проводится в электрических печах. Графитировочные печи относятся к группе электрических печей сопротивления, в которых теплообразующим элементом сопротивления служит материал, подвергающийся графитации.

Графитировочные печи можно разделить на два типа:

- нормальные печи (печи Ачесона);
- печи с регулируемым сопротивлением, которые применяются для графитации мелких изделий и имеют меньшее распространение.

На рис. 2.9 изображена графитировочная печь (Ачесона).

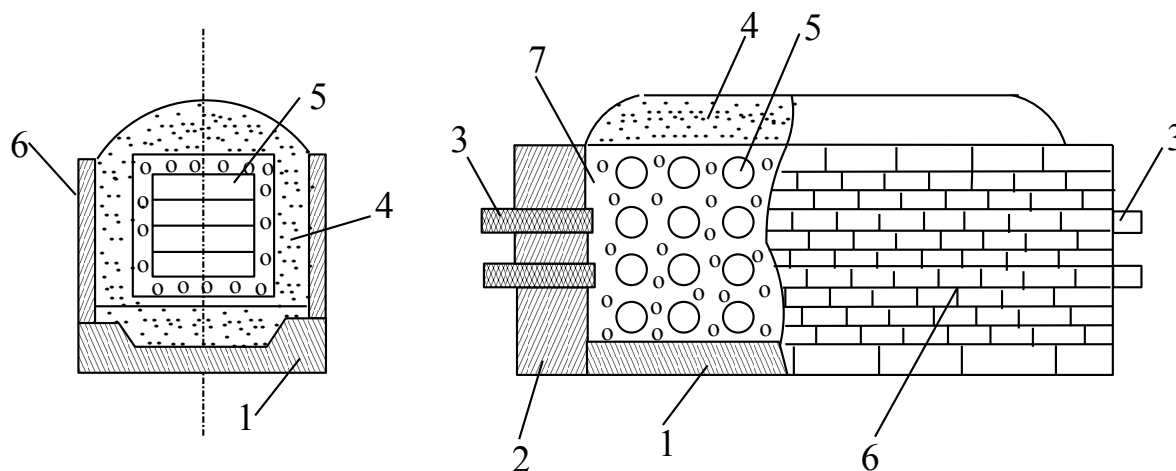


Рис. 2.9. Графитировочная печь:

1 – прямоугольное корыто, 2 – торцевая стенка, 3 – токоподводящие электроды, 4 – теплоизоляционная шихта, 5 – графитируемые изделия, 6 – боковые стенки, 7 – пересыпка

Печь состоит из прямоугольного корыта 1 и двух торцевых стенок 2, выполненных из огнеупорного материала. Через стационарные торцевые стенки 2 проходят токоподводящие (угольные или графитированные) электроды 3; к электродам от мощных источников подводится электрический ток, который может быть как переменным, так и постоянным. В корыте 1 из смеси углеродистых материалов набивается подина, на которую укладывают графитируемые материалы 5. Шихту для подины приготавливают из смеси песка и коксовой мелочи, взятых в определенном соотношении. Шихту составляют по стехиометрической формуле: $\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}$.

Боковые стенки печи могут быть стационарными или разборными. В последнем случае по окончании операции их разбирают, а затем собирают вновь. Пространство между загруженным керном (графитируемые изделия + пересыпка) и боковыми стенками заполняют теплоизоляционной шихтой. Слой ее насыпают и поверх керна. Теплоизоляционная шихта и пересыпка относятся к вспомогательным материалам. В качестве пересыпки применяют коксы, в основном металлургический. Для электрического режима печи очень важно иметь

постоянство гранулометрического состава пересыпки. В качестве теплоизоляционной шихты чаще всего применяют смесь коксовой мелочи и песка.

Размер печей различен и зависит прежде всего от размеров изделий, подвергающихся графитации, и мощности источников питания электрическим током (трансформаторов). Наиболее крупные печи для графитации электродов имеют длину 20 м. Ширина печи определяется длиной электродов, поскольку они укладываются перпендикулярно к оси печи.

Загрузка печи в значительной степени определяет процесс графитации материала. При загрузке необходимо получить kern с одинаковым сопротивлением по всему объему печи. Только в этом случае можно осуществить относительно равномерное нагревание изделий при графитации.

На подготовленную подину насыпают слой пересыпки и в середине печи перпендикулярно к ее оси укладывают графитируемые изделия. Первый ряд располагают на расстоянии 200 – 250 мм от конца токоподводящих электродов. Расстояние между каждым рядом уложенных изделий должно составлять не менее 20 % от диаметра или толщины изделий. Промежутки между рядами заполняют пересыпкой.

Допустимая плотность тока в токоподводящих электродах составляет 5 – 12 А/см². Так как сила тока, подводимого к печи, достигает десятков тысяч ампер, приходится устанавливать несколько параллельных токоподводящих электродов. Последние соединены с шиной электрической цепи с помощью водоохлаждаемых металлических контактов. Потери мощности в этом соединении велики и на некоторых установках достигают 12 %.

Печь Ачесона относится к печам периодического действия и имеет ряд недостатков. Из-за высоких температур усложнен контроль процесса графитации, что приводит к неполному использованию электрооборудования и главным образом к удлинению времени графитации и перерасходу электроэнергии. Кроме того, графитировочные печи имеют низкий КПД (23 – 28 %) и малую производительность из-за длительного процесса графитации. Это требует установки большого числа печей, следовательно, больших производственных площадей.

Химическая технология углеграфитовых и углеродных материалов в экологическом отношении относится к сложным отраслям промышленности, так как в процессе получения углеграфитовых и углеродных материалов выделяют-

ся различные газообразные продукты (CO , CO_2 , HCN , NH_3 , CH_4 , H_2S , различные углеводороды) и большое количество пыли. Так, в процессе обжига на 1 т изделий используется 0,4 – 1 т засыпки. При прокалке коксов и обжиге «зеленых» заготовок выделяется смола, содержащая канцерогенные углеводороды.

В промышленности углеграфитовых материалов существуют три вида отходов: засыпка из печей; отходы от механической переработки изделий; газы и смолистые вещества, выделяющиеся при обжиге изделий. Последние представляют собой особую опасность при применении углеграфитовых материалов в электролизерах и печах с самоспекающимися анодами (наиболее распространенный вариант производства алюминия), когда смолистые вещества могут выделяться непосредственно в производственные помещения.

В традиционном производстве углеграфитовых материалов можно вернуть в цикл значительную часть отработанной засыпки. При этом, однако, требуется ее рассев и в некоторых случаях прокалка. Отходы от механической обработки, например, электродов, представляют практически чистый углерод и могут использоваться как восстановители в ряде металлургических процессов и как наполнители при изготовлении некоторых видов углеграфитовых материалов. Утилизация или уничтожение смолистых веществ при существующих конструкциях печей – достаточно сложный вопрос.

В новых технологических процессах можно избежать использования значительных количеств засыпки, применяя, например, обжиг в кассетах, печи высокочастотного обогрева. Эти же решения позволяют улавливать смолистые вещества. Принципиально важным может быть использование нефтяных связующих, которые содержат на 1,5 – 2 порядка меньше канцерогенных веществ, чем обычно применяемые каменноугольные пеки. Это значительно улучшает условия труда и повышает степень экологической безопасности производств углеграфитовых материалов. С экологических же позиций отказываются от использования самоспекающихся электродов и анодов и применяют обожженные электроды и аноды.

3. КОНСТРУКЦИОННЫЕ УГЛЕГРАФИТОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

3.1. Терморасширенный графит

Уникальное сочетание эксплуатационных свойств терморасширенного графита (ТРГ), таких как широкий диапазон рабочих температур, высокая химическая стойкость, прекрасная уплотняющая способность, ускоряет устойчивый рост потребления уплотнений на его основе многими отраслями промышленности. Во всем мире производство ТРГ растет в связи с заменой им канцеровенных асбестовых уплотнений.

ТРГ не только сохраняет все ценные свойства графита, но и приобретает новые: такие, как чрезвычайно низкая насыпная плотность, более развитая поверхность, способность к формованию (прокатке, прессованию) без добавления связующего. Неармированные материалы и уплотнения из ТРГ устойчивы на воздухе до 500 – 550 °С, в среде водяного пара – до 650 °С, в инертной атмосфере – до 3000 °С; выдерживают термоудары, а также низкие температуры вплоть до -240 °С. Эти материалы химически устойчивы, высокотепло- и электропроводны.

В 1841 г. П. Шайфхейтль впервые описал реакцию получения бисульфата графита (графита, интеркалированного серной кислотой) примерного состава $C_xS_2O_7$, где $x = 24, 48, 96$ и т.д., используемую ныне в технологическом процессе производства графитовых уплотнений. Только через 100 лет, в 60-е годы XX века, начались интенсивные исследования по разработке, изучению и совершенствованию технологических процессов промышленного получения интеркалированного графита. Одной из причин, инициировавших эти исследования, было стремление синтезировать слоистое соединение графита, обладающее высокотемпературной сверхпроводимостью.

Однако основной причиной повышенного интереса к интеркалированному графиту (ИГ) было обнаружение его способности к термоинициированному вспучиванию (термическому расширению) с образованием ТРГ. Именно возможность получения ТРГ с определенными физико-химическими свойствами, позволяющими изготавливать из него жаростойкие и химически инертные изделия (гибкую графитовую фольгу и уплотнения на ее основе) вызвало промышленное освоение технологий синтеза ИГ и получение ТРГ.

Промышленное производство собственно ТРГ и графитовых уплотнений из него было основано зарубежными компаниями «UCAR Carbon Co. Inc» и др. в 60 – 70-х годах прошлого столетия. В настоящее время производством уплотнений ТРГ за рубежом занимаются такие известные компании, как «SGL Polycarbon» (SIGRAFLEX[®], США), «Union Carbide» (GRAFOIL[®], США), «Frenzelit» (FRENZELIT[®], Германия), «Garlock» (корпорация «EnPro Industries Inc», США – Германия – Франция) и др.

В России и на Украине период активного исследования этого процесса и разработки технологии получения ТРГ пришелся на 80-е годы, а начало промышленного производства ТРГ – на конец 80-х – начало 90-х годов XX века. На сегодняшний день непосредственно производством ТРГ и уплотнений из него занимаются 2 – 3 компании без учета мелких производителей для собственных нужд.

Терморасширенный графит для изготовления графитовых уплотнений получают из природного графита различного гранулометрического состава от разных месторождений, искусственных графитов, графитированных углеродных волокон, пиролитического графита, шунгитов, антрацитов, углей др. углеродных материалов через стадию синтеза интеркалированного графита.

Интеркалированный графит – соединение внедрения графита, получаемое внедрением в межслоевое пространство кристаллической решетки графита молекул и ионов определенных веществ (интеркалантов), иногда в присутствии активаторов, как правило, окислителей. Возможность образования соединений внедрения обусловлена особой пространственной структурой кристаллитов графита. Наличие слоистой структуры дает возможность для проникновения различных реагентов между слоями плоских сеток (рис. 3.1).

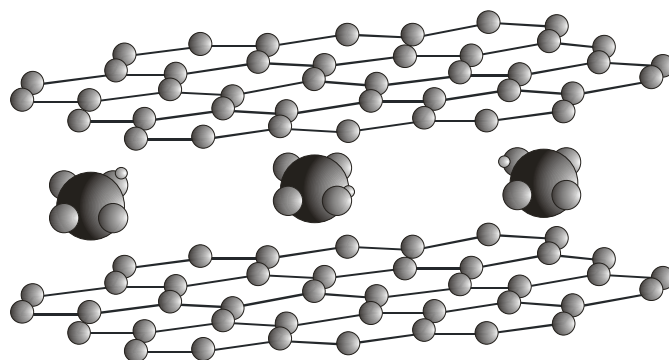


Рис. 3.1. Схема кристаллической решетки графита, интеркалированного анионом серной кислоты

В соединениях внедрения плоскости углеродных атомов чередуются с плоскостями внедренного реагента. Различают несколько стадий внедрения, причем номер стадии определяет число углеродных слоев, разделяющих слои реагента (рис. 3.2).

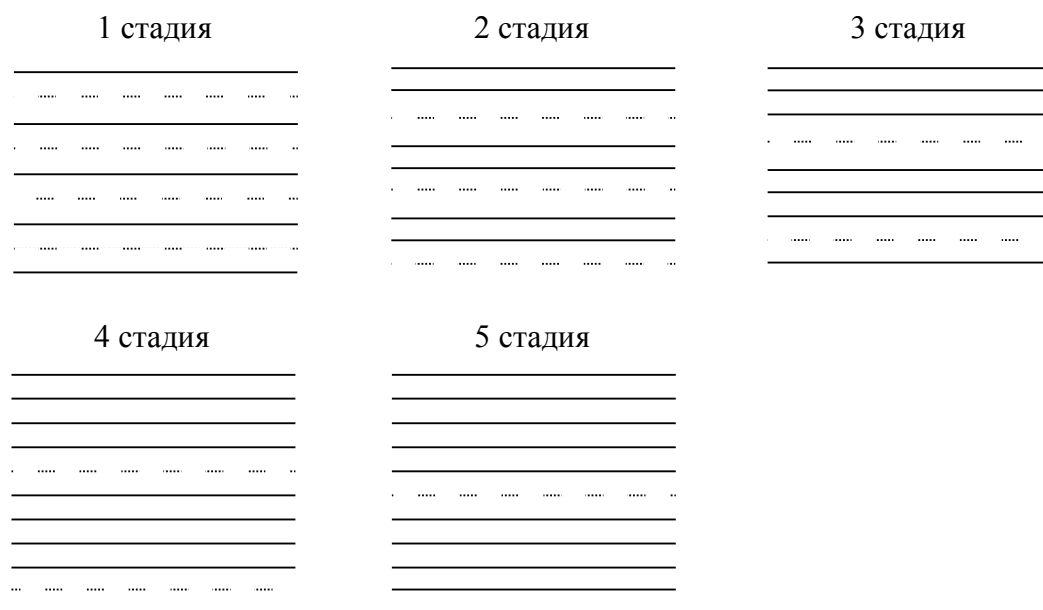


Рис. 3.2. Стадии внедрения атомов реагента:

сплошная линия – слой из углеродных атомов; штриховая – слой из атомов внедренного вещества

При первой ступени внедрения, когда достигается максимальная концентрация внедренного вещества, углеродные слои последовательно чередуются со слоями внедренного вещества. При второй ступени слои внедренного вещества чередуются с двумя углеродными слоями, при третьей – с тремя углеродными слоями и т.д. Всего ступеней внедрения может быть до 10 – 11. Внедрение реагента изменяет структуру графита, увеличиваются межплоскостные расстояния соседних слоев. В соединениях 1 стадии они могут достигать 80 нм. Степень расширения возрастает с увеличением размеров внедряемых частиц. Полнота заполнения межслоевых пространств определяется степенью трехмерного упорядочения углеродной матрицы (например, графит, сажа или кокс) и наличием дефектов в ней. Для бездефектного гексагонального графита полнота заполнения максимальна.

В зависимости от назначения конечного продукта к веществам, способным внедряться между слоями углеродных сеток, относят почти все щелочные металлы, галогены, хлориды некоторых металлов, сильные кислоты (серная ки-

слота, фосфорная кислота, хлорная кислота и др.), некоторые оксиды и сульфиды металлов.

Интеркалирование кислотами чаще всего проводят в присутствии окислителя: пероксида водорода, бихромата калия, оксида хрома (VI), перманганата калия, персульфата аммония и т.д. Интеркалирование щелочными металлами проводят под высоким давлением в запаянных ампулах.

По способу образования слоистые соединения внедрения делятся на две группы:

- 1 – самопроизвольно образующиеся;
- 2 – электролитические соединения внедрения, образующиеся в присутствии окислительных или восстановительных агентов.

Соединения внедрения первой группы связаны с передачей электрона от реагента к углероду и наоборот. Получают их методом анодного окисления (электрохимическое интеркалирование). Слоистые соединения первой группы преимущественно малоустойчивы, разлагаются при длительном пребывании на воздухе, при действии воды и при нагревании.

Соединения внедрения второй группы образуются путем полного отрыва электрона от графита с помощью внешнего источника тока или окислителя. Эти соединения более устойчивы и не восстанавливаются в отсутствие источника электронов. К реагентам второй группы относятся сильные кислоты и некоторые другие соединения: HF, H₃PO₄, H₂SO₄, HNO₃, HClO₄, H₂SeO₄, NH₃. Реакции, идущие в присутствии окислительных агентов и при отсутствии внешнего источника тока, называются реакциями химического окисления. В качестве окислительных агентов могут выступать сильные окислители: K₂Cr₂O₇, KMnO₄, MnO₂ и т.д.

Метод получения акцепторного ИГ как сырья для ТРГ основан на обработке графита смесями серной кислоты с окислителями – пероксидом водорода, азотной кислотой как концентрированной, так и разбавленной до 56 – 70 %, бихроматом калия. Проведение этого процесса требует осторожности в связи с выделением оксидов азота и взрывоопасностью критических объемов. Далее ИГ отмывают водой от вещества, не участвовавшего в реакции, и гидролизуют до получения расширенного графита.

Из слоистого соединения при восстановлении или водной промывке реагент удаляется не полностью. При этом образуются остаточные соединения. Из

остаточных соединений реагент не может быть удален ни простым промыванием, ни катодным восстановлением. Разрушение их требует энергичного нагрева. При термической обработке (800 – 1200 °С) остаточных соединений происходит деструкция материала, разрыв межплоскостных связей, постепенное удаление реагента. После того как реагент был полностью удален, промытый и просушенный ИГ является сырьем для получения ТРГ.

Большинство видов ИГ, в основном акцепторных, при быстром нагреве до высоких температур могут обратимо или необратимо образовать ТРГ. Готовый ИГ подвергают кратковременной термобработке (ударному нагреву) при температуре 900 – 1500 °С. При этом, вследствие расширения графитовых частичек происходит их 300 – 400-кратное вспучивание и образуются порошки (так называемый ТРГ-пух) червеобразной формы с низкой насыпной плотностью 1 – 4 г/дм³ и удельной поверхностью 30 – 80 г/м² в зависимости от морфологических особенностей исходного графита. На рис. 3.3 представлена фотография частиц ТРГ и его морфология. Структура частиц ТРГ, снятая при помощи растрового электронного микроскопа, показана на рис. 3.4.

Нагрев расширенного графита осуществляется от внешнего или внутреннего источника тепла. Наиболее простой способ – внешний нагрев в пламенных печах, через которые продвигают расширенный графит. При температуре пламени 1200 °С обеспечивается нагрев продукта со скоростью, достаточной для получения ТРГ. В других случаях температура печи находится в пределах 700 – 800 °С. Другие источники нагрева: ленточный конвейер из углеродной ткани, через которую пропускается ток (со скоростью нагрева > 10³ град/ч), печи сопротивления, индукционные печи. Применяется нагрев с помощью лазера.

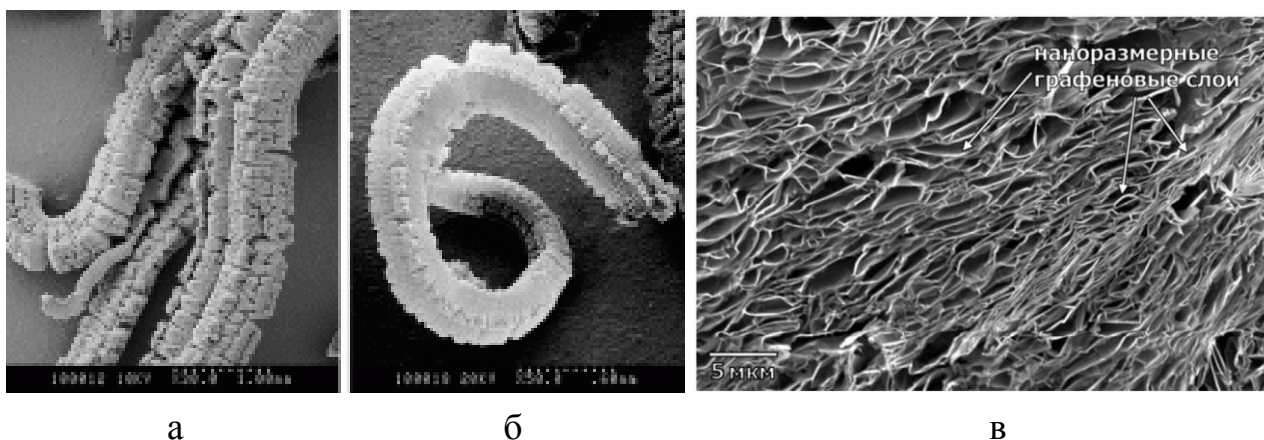


Рис. 3.3. Индивидуальные частицы пенографита (а, б), полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, и их морфология (в)

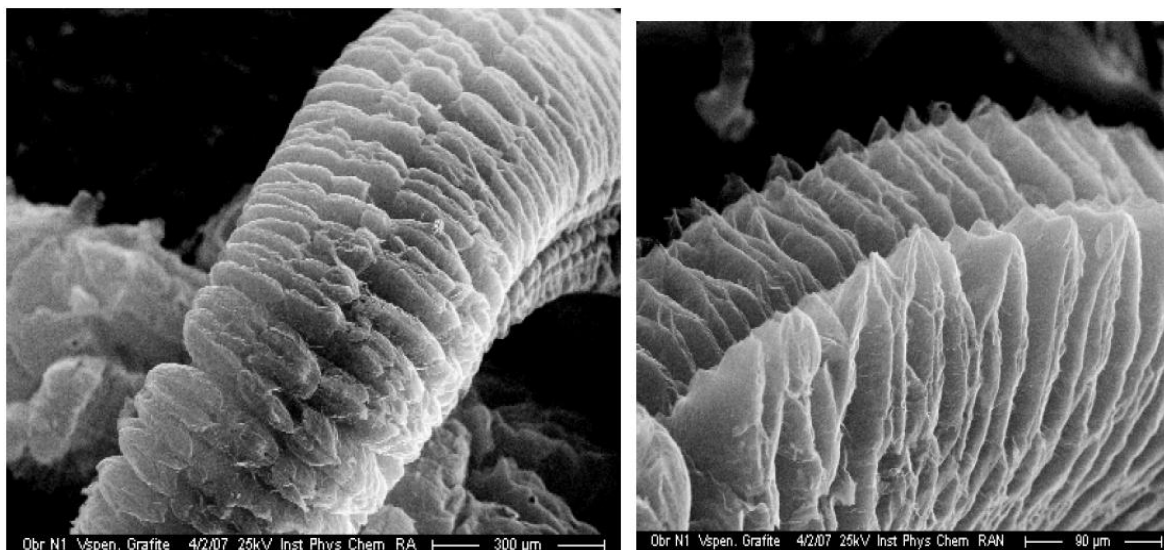


Рис. 3.4. Структура частиц ТРГ (растровый электронный микроскоп)

Одна из самых важных технических характеристик ТРГ – степень расширения – зависит от степени упорядоченности кристаллической структуры исходной матрицы, свойств внедренного вещества, степени внедрения, толщины чешуйки исходного графита, конечной температуры нагрева ИГ и скорости термолиза.

Способы получения ИГ и его гидролиза, осуществление режимов отмывки и термообработки оказывают непосредственное влияние на структуру и свойства ТРГ. Кроме того, чрезвычайную важность имеют критерии выбора сырья и технологическая схема формования изделий ТРГ. Следовательно, различия в специфике подбора сырья и осуществления технологических операций приводят к отличиям в эксплуатационных характеристиках однотипных графитовых изделий.

Применение терморасширенного графита. При прессовании и прокате без связующего из частиц ТРГ получают неармированные материалы с плотностью от 800 до 2160 кг/м³. Неармированная фольга из ТРГ имеет высокую химическую стойкость в большинстве сред, кроме сильных окислителей (олеум, концентрированные серная, азотная и хромовая кислоты), высокий модуль Юнга, электропроводность порядка 10^5 (Ом·м)⁻¹.

Основным применением ТРГ является производство гибких фольги ТРГ и графитового прокладочного материала, а также графитовых уплотнений на их основе, таких как уплотнительные прокладки разных типов, сальниковые коль-

ца, плетеные набивки и др. В зависимости от содержания примесей выделяют несколько областей применения уплотнений из ТРГ (табл. 3.1).

Таблица 3.1

**Области применения уплотнений ТРГ
в зависимости от содержания примесей**

Содержание связанного углерода, мас. %	Содержание золы, мас. %	Назначение и область применения
95	5	Прокладки для автомобильной промышленности
98	2	Прокладки для общепромышленного применения
99,5	0,5	Сальниковые кольца для общепромышленного применения
99,8 (редко – 99,9)	0,2 (0,1)	Атомная промышленность (все виды уплотнений)

Широко ТРГ используется в качестве тепловой изоляции и коррозионно-стойких уплотнений. Тепловая изоляция из ТРГ в виде фольги позволяет получить тепловые экраны вакуумных печей, которые обеспечивают высокое энергосбережение и экономию материалов за счет уменьшения габаритов печей. При контакте соединения внедрения с жидкими металлами происходят их быстрое расширение и создание теплового экрана верхнего зеркала расплавленного металла. Это позволяет получить повышенную однородность металла при его кристаллизации. При взаимодействии соединения внедрения с огнем в связи с его расширением, поглощением при этом тепла и образованием эффективной термозащиты предотвращается распространение пожара.

ТРГ может прессоваться совместно с металлическим упрочняющим каркасом, что позволяет получать прокладки и уплотнения, выдерживающие высокие давления газа. ТРГ в смеси с жаропрочной керамикой и связующим применяются для получения высокотемпературных уплотнений. В условиях работы уплотнений с большим числом теплосмен применяются композиты из ТРГ, волокон и связующего. Замена в этих материалах природного графита на ТРГ позволяет значительно уменьшить утечки газа через вращающиеся детали уплотнений.

Использование ТРГ как наполнителя термопластичных и термореактивных полимеров (полиимидов, полиэфиров, полиэтилена, полипропилена) при

изготовлении композитов с низким или анизотропным электросопротивлением позволяет получать обивочные материалы, свободные от статического электричества, и материалы для защиты от электромагнитных излучений. Также в изделия из ТРГ могут вводиться модифицирующие элементы – ингибиторы коррозии или окисления, антиадгезионные добавки и покрытия и др.

Известно применение антифрикционных уплотнений из ТРГ с покрытием свинцом контактной поверхности, что позволяет обеспечить сохраняемость размеров в эксплуатации. Совмещение ТРГ с антифрикционными смазками повышает температурные пределы из применения.

3.2. Рекристаллизованный и силицированный графиты

3.2.1. Рекристаллизованный графит

Известно, что ряд важнейших характеристик конструкционного графита, такие как прочность, химическая и эрозионная стойкость, теплопроводность, модуль упругости и др., определяется его плотностью. Традиционные методы получения плотных графитов посредством многократно чередующихся процессов их пропитки углеродсодержащими веществами и термообработки далеко не всегда позволяют достигать необходимых значений физико-механических характеристик. Отечественные и зарубежные исследования показали возможность получения более плотных графитов путем реализации пластических характеристик углеродных материалов при одновременном воздействии на них температуры и давления. Этот метод получил название «термомеханическая обработка» (ТМО), а получаемые этим способом графиты названы рекристаллизованными (РГ).

Наиболее ранние сведения о графитах, получаемых методом ТМО, появились в печати в 1961 г. Первые марки рекристаллизованных графитов серии ZT выпускались фирмой «National Carbon Co». На необычные свойства графитов серии ZT (по сравнению с традиционными графитами) было обращено внимание широкого круга инженеров и исследователей. Довольно быстро монопольное положение американской фирмы было нарушено французскими фирмами «Société Pechiney» и «Le Carbon Lorraine», которые разработали несколько марок рекристаллизованных графитов.

Способом ТМО были получены рекристаллизованные графиты плотностью до $2,2 \text{ г/см}^3$ (97 % от теоретической плотности), обладающие большой

анизотропией свойств. ТМО пирографита позволила получить образцы почти монокристаллического графита, который может быть использован в качестве монокроматоров.

Информация в зарубежной литературе об условиях проведения процесса ТМО чрезвычайно ограничена. Подробности технологии изготовления графита и теоретические аспекты механизма формирования структуры и свойств отсутствуют. Однако удалось установить, что структура и свойства исходного углеродного материала во многом определяют условия деформации в процессе ТМО.

Анализ свойств графитов, изготавливаемых методом ТМО показали, что в процессе получения графитов происходит уплотнение материала за счет пластической деформации элементов макроструктуры, сопровождаемое ростом текстурированности, повышением анизотропии свой материала, уменьшением пористости, а также некоторым улучшением совершенства кристаллической структуры. Анализ изменения прочности в зависимости от величины уплотнения показывает увеличение прочности при возрастании плотности материала в процессе ТМО. Это упрочнение, вероятно, можно отнести за счет спекания в местах соприкосновения сближенных элементов микроструктуры.

Получение рекристаллизованного графита методом ТМО из обожженных заготовок состоит в нагреве их прямым пропусканием тока через заготовку и в приложении давления (сверх контактного) при достижении температуры заготовки 1800 °С. Поскольку пластичность углеродного материала появляется только при достижении указанной температуры, преждевременное приложение давления приводит к разрушению заготовки. Давление усиливают одновременно с повышением температуры так, чтобы при достижении конечной температуры была достигнута конечная величина давления. При этом контролируемые параметрами являются температура поверхности заготовки и скорость ее усадки, а управляемыми – напряжение тока на токоподводящих плитах и давление прессования.

Повышение температуры заготовки будет определяться электросопротивлением цепи: токоподводящие плиты – пуансоны – заготовка, которое изменяется с усадкой заготовки, т.е. по мере увеличения объемной массы. Вариация сопротивления электрической цепи обуславливает в конечном счете стабильность свойств полученного материала. При ТМО углеродные материалы пре-

терпевают значительную усадку, происходящую не только из-за уплотнения, но и в результате увеличения диаметра формуемой в свободном объеме заготовки. Величина усадки может достигать 40 % по высоте, сопровождаясь ростом плотности, прочности, теплопроводности, а также текстурированности материала и связанной с ней анизотропией свойств. Прослеживаются зависимости получаемых свойств рекристаллизованного графита и прежде всего – анизотропии от двух важнейших технологических параметров при ТМО: давления прессования и температуры. Так, увеличение давления прессования от 3 до 40 МПа композиции из 80 % кокса КНПС и 20 % пека привело к усадке, достигшей 54 % и росту показателя текстуры до 7,1.

В табл. 3.2 приведена зависимость величины усадки материала и показателя текстуры от давления при ТМО.

Таблица 3.2

Зависимость величины усадки материала и показателя текстуры от давления при ТМО

Определяемая величина	Давление при ТМО, МПа					
	3	9	16	24	34	40
Усадка, %	4,0	-	13,6	29,5	40,0	54,0
Показатель текстуры ¹	-	1,7	2,4	3,3	5,2	7,1

¹ – По удельному электросопротивлению, отн. ед.

Свойства рекристаллизованного графита определяются также материалом-основой, взятой для ТМО. При одной и той же полученной плотности различие в величине зерна графита предопределило отличие их физических свойств. При этом прочность изменялась обратно пропорционально корню квадратному из диаметра зерна. В табл. 3.3 приведены физические свойства рекристаллизованного графита зарубежных марок.

Основные физические свойства промышленного рекристаллизованного графита марки ГТМ при комнатной температуре приведены в табл. 3.4.

Содержание примесей в рекристаллизованных графитах не превышает 10^{-3} %. В качестве элементов примесей (%) выделяют: Fe = $0,7 \cdot 10^{-3}$, Mg = $1,5 \cdot 10^{-3}$, Mn = $0,01 \cdot 10^{-3}$, Al = $1,5 \cdot 10^{-3}$, Si = $1,5 \cdot 10^{-3}$, Cd = $0,3 \cdot 10^{-3}$, Au = $0,03 \cdot 10^{-3}$, B = $0,1 \cdot 10^{-3}$.

Таблица 3.3

**Физические свойства рекристаллизованного графита
зарубежных марок**

Свойства РГ	Марка РГ		
	ZTC	ZTE	ZTA
Максимальный размер зерна, мм	1,52	0,76	0,15
Плотность, г/см ³	1,95	1,95	1,95
Предел прочности, МПа			
- на растяжение	-	-	8,4 / 28,1
- на изгиб	12,7 / 16,9	16,2 / 30,2	17,0 / 38,0
Модуль упругости, 10 ⁴ МПа	0,60 / 1, 05	0,56 / 1,72	0,56 / 1,86
Температурный коэффициент линейного расширения (α)·10 ⁶ , 1/°С	5,5 / 1,8	5,5 / 0,8	8,2 / 0,7
Удельное электросопротивление, мкОм·м	7,7 / 6,1	20,0 / 8,9	19,9 / 7,1
Проницаемость по гелию, см ² /с	-	-	10 ⁻⁵ / 10 ⁻⁴
Теплопроводность, Вт/(м·°С)	138 / 242	71 / 154	64 / 180
Анизотропия (по α), отн. ед.	3,0	6,1	11,7

Примечание: в числителе даны величины для направления, параллельного приложенной при ТМО нагрузке, в знаменателе – для перпендикулярного.

Таблица 3.4

**Физические свойства промышленного
рекристаллизованного графита марки ГТМ**

Свойства РГ	Значение показателя
Плотность, г/см ³	1,95 / 2,05
Предел прочности, МПа	
- на растяжение	2 ÷ 5 / 5,6 ÷ 16,3
- на сжатие	47 ÷ 73 / 26 ÷ 70
Относительная деформация, %	
- на растяжение	0,17 / 0,11
- на сжатие	2,30 / 1,44
Динамический модуль упругости, 10 ⁴ МПа	0,27 ÷ 0,31 / 0,94 ÷ 1,71
Температурный коэффициент линейного расширения (α)·10 ⁶ , 1/°С	9 ÷ 12 / 0,6 ÷ 1,3
Удельное электросопротивление, мкОм·м*	19,0 / 4,4
Теплопроводность, Вт/(м·°С)**	75 / 226

Примечание: в числителе даны величины для направления, параллельного приложенной при ТМО нагрузке, в знаменателе – для перпендикулярного.

* При 20 °С

** В интервале 20 – 120 °С.

В 70-е годы прошлого столетия была разработана более совершенная технология получения рекристаллизованного графита без использования углеродсодержащего связующего, а следовательно, и без самой длительной технологической операции – обжига.

Графит в этом случае изготавливали методом горячего прессования в пресс-форму порошковой смеси, содержащей дисперсный углеродный порошок и 5 – 15 мас. % порошка карбидообразующего металла. Первые сведения о материалах, получаемых этим способом, содержали краткое описание технологии горячего прессования порошковых смесей механически прочного и относительно плотного углеродного материала. В качестве связующего использовали цирконий, ниобий, молибден, титан, хром, кремний.

В результате проведенных исследований разработан способ получения искусственных графитов методом горячего прессования обожженного полуфабриката, содержащего карбидообразующие элементы или их соединения. Этот способ получил название термомеханической обработки в «свободном объеме». Используя различные карбидообразующие элементы (цирконий, молибден, титан, бор, кремний) – каждый в отдельности или в различном сочетании (например, Zr – Si, Ti – B) в качестве добавок в исходную шихту, была создана группа материалов с оригинальными свойствами. Была разработана также группа материалов, получаемых методом горячего прессования порошковых смесей (тонкодисперсные порошки углеродного материала и порошки различных карбидообразующих элементов) в матрицу. Указанный способ получил название термомеханохимической обработки (ТМХО) в «закрытом объеме», который выгодно отличается своей одностадийностью и сокращенным временем технологического процесса от метода термомеханической обработки в «свободном объеме». Материалы, получаемые этим способом, выгодно отличаются свойствами от получаемых методом обработки в «свободном объеме», хотя последние значительно дешевле.

Выбор элементов, используемых при получении рекристаллизованных графитов методом ТМХО, определяется рядом соображений. Прежде всего, выбираемые элементы должны активно способствовать процессу графитации углеродного материала. Для этого наиболее подходящими являются карбидообразующие элементы, которые оказывают максимальное каталитическое влияние на процесс графитации. Количество карбидообразующих элементов

при получении рекристаллизованных графитов методом ТМХО невелико ~ 10 об. %, но все же достаточно для образования самостоятельных карбидных фаз. Следовательно, выбор карбидообразующих элементов необходимо рассматривать с точки зрения свойств карбидов, которые из-за жестких условий эксплуатации материала должны обладать большой химической стойкостью и высокой температурой плавления.

Элементы I, II и III групп периодической системы Д. И. Менделеева (кроме бора) либо не образуют карбидов, либо дают карбиды с низкой температурой плавления (разложения) и малой химической стойкостью (разлагаются водой, щелочами, кислотами). В соединениях с этими элементами углерод проявляет металлоидные акцепторные свойства. При взаимодействии с переходными d-металлами IV, V, VI и VII групп и первой триады VIII группы периодической системы углерод образует химически стойкие карбиды, причем углерод в этих соединениях проявляет металлические донорные свойства, отдавая часть электронов. Если принять за меру стойкости карбидов теплоту их образования, то наиболее стойкими, имеющими наибольшую теплоту образования, являются карбиды d-металлов (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W). Меньшую теплоту образования, а, следовательно, меньшую стойкость имеют карбиды марганца, железа, кобальта и никеля. Остальные переходные металлы VII и VIII групп периодической системы образуют малоустойчивые карбиды или совсем не взаимодействуют с углеродом. Металлы побочных подгрупп системы, начиная с 4-го периода, практически инертны к углероду. В жидком состоянии вплоть до температуры кипения они растворяют до 10^{-3} ат. % углерода. Из соединений углерода с металлоидами наибольшую химическую стойкость и наивысшую температуру плавления имеют карбиды бора и кремния, что объясняется сильными ковалентными связями между указанными элементами и углеродом.

Таким образом, на основании анализа свойств карбидов различных элементов и их влияния на процесс графитации можно сделать вывод о целесообразности использования при производстве рекристаллизованных графитов методом ТМХО следующих карбидообразующих элементов: бора, кремния, титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия, тантала, молибдена, хрома, вольфрама и в меньшей степени железа, кобальта, никеля. Большинство из указанных карбидообразующих элементов в отдельности или в различном сочетании используют при получении различных марок рекристаллизованных графитов.

В табл. 3.5 приведены схемы технологических процессов получения графитов способами ТМО и ТМХО.

Материалы, получаемые методом ТМХО, значительно превосходят по своим физико-механическим свойствам материалы, изготовленные способом ТМО. Особо следует отметить повышенные плотность, прочность и теплопроводность этих графитов, причем теплопроводность рекристаллизованных графитов можно измерять в довольно широких пределах в зависимости от природы и количества карбидообразующих элементов, используемых в качестве добавок.

Несмотря на то, что в настоящее время разработано значительное количество марок рекристаллизованных графитов в разнообразными добавками, механизм процесса еще до конца не изучен.

Наиболее полно исследование влияния карбидообразующих элементов при получении графитов методом ТМХО в «свободном объеме» описано в работах, посвященных изучению влияния концентрации карбидообразующих элементов, давления прессования, температуры, времени изотермической выдержки на свойства графита: плотность, прочность, теплопроводность, анизотропию свойств, совершенство кристаллической структуры и т.д.

Таблица 3.5

**Схемы технологических процессов получения графитов
способами ТМО и ТМХО**

Принцип прессования	Сырье	Технологические переделы	Время процесса, ч
В «свободном объеме»	Кокс КНРС, пек каменноугольный	Смешение, прессование заготовок, обжиг, ТМО	150
	Кокс КНПС, пек каменноугольный, карбидообразующие добавки		50 (при совмещенном прессовании и обжиге – 8)
В «закрытом объеме»	Кокс КНПС, карбидообразующие добавки	Смешение, ТМХО	1,5

Главные составные части механизма процессов ТМО и ТМХО: пластическая деформация углеродного материала, приводящая к уплотнению и сближению структурных элементов; упрочнение материала за счет спекания сближен-

ных элементов структуры; совершенствование кристаллической структуры углеродного материала.

3.2.2. Силицированные графиты

Силицированные графиты представляют собой графитокарбидокремнистые материалы, полученные пропиткой пористого графита расплавленным кремнием. В процессе пропитки в результате взаимодействия с углеродом образуется карбид кремния, при этом часть кремния и графита остаются не связанными углеродом. Таким образом, силицированный графит состоит из карбида кремния, графита и кремния. Соотношение компонентов может меняться в зависимости от количества пор и их размеров в исходном графите, от продолжительности пропитки кремнием и режима изменения температуры. Структура этих материалов представляет собой жесткий каркас из карбида кремния исключительно высокой твердости и свободный графит, что и обеспечивает комплекс ценных физико-механических свойств. Их механические свойства определяются прежде всего фазовым составом и особенностями микроструктуры. Наиболее высокими прочностными характеристиками обладают материалы высокой плотности и мелкодисперсного строения. Материалы пористые и многокомпонентные имеют более низкие характеристики за счет наличия в них пор, а также кремния и углерода. Изменяя фазовый состав и пористость материалов, можно в определенной степени регулировать их механические свойства.

Технология изготовления деталей из силицированного графита заключается в следующем. Заготовки для деталей заданной формы и размеров прессуют или получают обработкой резанием с учетом необходимых припусков, а затем заготовку пропитывают по всему объему жидким кремнием при высоких температурах – выше 2000 °С. При этом происходит реакция с образованием карбида кремния. В дальнейшем необходимую форму, точность размеров и шероховатость рабочих поверхностей получают механической обработкой. Однако получение требуемой шероховатости затруднительно, так как имеют место налипание кремния, неглубокие раковины и другие дефекты. В ряде случаев эти факторы не влияют на работоспособность изделий. При наличии жестких требований обработку осуществляют на шлифовальных станках алмазосодержащими кругами с обязательным охлаждением эмульсией или водой.

Проведем анализ свойств силицированных графитов. Плотность составляет от 2,1 до 2,8 г/см³. Прочность зависит от фазового состава и плотности.

Так, прочность на изгиб и сжатие снижается с уменьшением плотности и увеличением в изделии содержания малопрочных фаз – кремния и углерода – и наоборот. Прочность на растяжение возрастает с увеличением содержания карбидной фазы. Ударная вязкость является функцией из предела прочности на растяжение и характеризуется невысокими значениями. Этот недостаток материала проявляется в основном при механической обработке. Упругость также зависит от плотности и наличия металлических примесей. С увеличением плотности и чистоты материалов растет и упругость силицированных графитов. Их термическое расширение зависит от размеров зерен карбида кремния и количественного содержания несвязанных кремния и углерода. С увеличением содержания кремния и углерода растет и коэффициент температурного расширения (КТР). С повышением температуры возрастает и КТР. Теплопроводность также зависит от фазового состава и плотности. С увеличением плотности растет и теплопроводность. При этом теплопроводность растет с увеличением содержания карбида кремния и частично несвязанного кремния. Коррозионная стойкость силицированных графитов достаточно высокая к агрессивным средам и прежде всего к минеральным кислотам различных концентраций и температур (материалы реагируют только с плавиковой кислотой и раствором щелочи). Особое значение имеет тот факт, что в результате воздействия агрессивных сред физико-механические свойства силицированных графитов изменяются незначительно. На основе этих испытаний осуществляют назначения материалов для узлов машин, работающих в агрессивных средах.

Важнейшими характеристиками силицированных графитов являются высокие антифрикционные свойства, в частности, низкий коэффициент трения. Это обусловлено наличием в материале графита, равномерно распределенного по всему объему изделия. При этом наименьший коэффициент трения имеют материалы с меньшим содержанием свободного кремния (например, для марки СГ-П при сухом трении – 0,04 – 0,05). Для силицированных графитов характерна высокая износостойкость. Так, при работе в агрессивных средах, не содержащих механических примесей, в паре с углепластиковыми, керамическими и закаленными сталями интенсивность изнашивания составляет $1 \cdot 10^{-12}$ - $1 \cdot 10^{-14}$, что в ряде случаев обеспечивает срок службы 10000 – 15000 ч. В условиях трения без смазки интенсивность износа марки СГ-П не превышает $1 \cdot 10^{-12}$, что в 5 – 10 раз

меньше интенсивности износа углеграфитовых материалов и более чем в 10 раз меньше, чем у фторопластиков ФК-Н-7 и ФКН-14.

Отечественными заводами выпускаются следующие марки силицированных графитов: СГ-Т; СГ-П; СГ-М; ГАКК 55/40. Основные физико-механические свойства этих материалов представлены в табл.3.6.

Силицированный графит марки СГ-П содержит в своем составе наибольшее процентное содержание графита. Данная марка чаще всего используется для изготовления разнообразных пар трения, которые могут работать при высоких нагрузках в условиях сухого трения.

Таблица 3.6

Физико-химические свойства силицированных графитов

Показатель	Материал			
	СГ-Т	СГ-П	СГ-М	ГАКК 55/40
Плотность, г/см	2,5-2,8	2,4-2,6	2,1-2,4	2,2-2,4
Предел прочности, МПа				
- при сжатии	300-320	420-450	130-160	120-180
- при растяжении	401-501	60	30-40	-
- при изгибе	90-110	100-120	70-90	-
Ударная вязкость, $10^3 \cdot \text{Нм/м}^2$	2,8	4,0	2,8	3,5
Модуль упругости, ГПа	95	127	97	-
Твердость, НРС	65-78	50-70	40-50	50
Теплопроводность, Вт(м·°С)	85-100	130-150	120	120
Температурный коэффициент линейного расширения при 20 – 100 °С, $\alpha \cdot 10^6 \cdot 1/^\circ\text{C}$	4,6	4,2	4,2	3,9

Каждая марка предназначена для определенных условий работы.

Наибольшая степень твердости присуща деталям и конструкциям, которые изготавливаются из *силицированного графита марки СГ-Т*. Высокая степень твердости обязана большому наличию карбида кремния в составе графита данной марки. Чаще всего марка СГ-Т применяется для изготовления подшипников трения. Упорные и радиальные подшипники трения используются во многих видах промышленного оборудования, где необходимы износостойкость и большая прочность поверхностей, которые находятся в агрессивных средах и перепадах температур от -600 до +3000 °С.

Детали и конструкции, которые изготавливают из *силицированного графита марки СГ-М*, содержат повышенное количество графита, что приводит к

росту теплостойкости деталей из данной марки графита. Добавление кремния к составу данной марки улучшает его способность противостоять окислению и сохранять необходимую прочность. Детали и конструкции, которые изготовлены из данной марки графита, могут без проблем работать в щелочных средах.

Так как силицированный графит является композитным материалом, состоящим в основном из карбида кремния (SiC) и свободного углерода (C), то вне зависимости от марок можно перечислить общие достоинства силицированных графитов:

- низкий коэффициент трения;
- коррозионная и эрозионная стойкость;
- жаропрочность;
- повышенная вязкость, позволяющая выдерживать механические воздействия и гидроудары;
- способность эксплуатироваться в условиях тепловых ударов без разрушения.

Силицированные графиты широко применяются в металлургии, химическом и нефтехимическом машиностроении в качестве узлов трения (уплотнительные кольца, подпятники, подшипники скольжения) в насосах, реакторах, сепараторах и другом оборудовании.

3.3. Стеклоуглерод

Среди углеграфитовых материалов особое место принадлежит стеклоуглероду, отличительными чертами которого являются механическая прочность, стойкость в агрессивных средах и газонепроницаемость. Впервые стеклоуглерод был получен в 1950 г. Бернардом Редферном.

Рентгеноструктурный анализ показал, что стеклоуглерод является типичным неграфитирующимся материалом, то есть форма его структурных единиц отличается от формы кристалла графита. Кристаллы стеклоуглерода диаметром ≈ 10 нм не имеют трехмерного упорядочения.

Если при термообработке графитирующихся материалов расстояние между слоями постепенно уменьшается до 0,335 нм, то в стеклоуглероде даже после термообработки при 3500 °С эта величина составляет 0,343 – 0,344 нм.

Неграфитируемость стеклоуглерода связана с наличием поперечных пространственных связей в исходных материалах, затрудняющих перегруппировку

структурных элементов, необходимую для образования графитовой структуры. Согласно предложенной модели, стеклоуглерод состоит главным образом из тетраэдрической модификации с расположением атомов углерода, как у алмаза, и тригональной – как у графита. В стеклоуглероде могут быть также атомы углерода с другими видами связи.

Согласно предложенной структурной модели стеклоуглерода тетраэдральные атомы углерода – Т – образуют главную часть перекрестных связей, которые беспорядочно связывают графитоподобные слои – G.

Для низкотемпературных марок стеклоуглерода, содержащих в своем составе значительную часть кислорода, предложена модель, согласно которой допускается существование кислородных мостиков. Атомы кислорода могут присутствовать между Т и Т, Т и G, G и G частями структуры (рис.3.5).

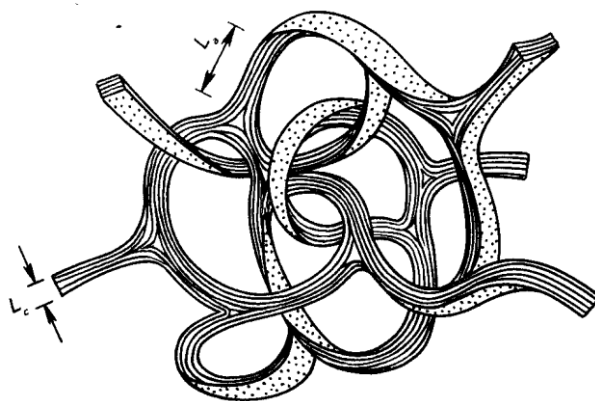


Рис. 3.5. Примерная структура стеклоуглерода

Структурными единицами стеклоуглерода являются микрофибриллы, представляющие собой нити, включающие до 10 вытянутых полимерных молекул со структурой, характерной для графита. Микрофибриллы легко перекручиваются и изгибаются, произвольно ориентированы. Плотность стеклоуглерода составляет всего 2/3 плотности обычного графита, а объем его пор – около 20 % общего объема материала. Но несмотря на это, стеклоуглерод обладает исключительно низкой газопроницаемостью вследствие замкнутости пор и наличия поверхностной пленки. Проницаемость стеклоуглерода составляет $10^{-11} - 10^{-12}$ см²/с (что соответствует проницаемости стекла). Следует отметить, что свойства стеклоуглерода могут изменяться в широких пределах в зависимости от режимов термообработки. Из одного и того же углеродсодержащего сырья можно получить материалы с различными физико-механическими характеристиками. Стеклоуглерод является весьма теплостойким материалом, на воздухе

он окисляется при 550 °С, а в неокислительной среде может эксплуатироваться при температурах до 1000 °С без деформации. Прочность стеклоуглерода в зависимости от конечной температуры термообработки может колебаться в широких пределах. Однако она значительно выше, чем у искусственного графита. Модуль упругости стеклоуглерода также выше, чем у обычных углеграфитовых материалов и составляет 150 – 300 МПа. Стеклоуглерод остается в твердом состоянии вплоть до 4000 К, без изменения его свойств.

Особенностью стеклоуглерода является его высокая электропроводность при всех температурах, одинаковая во всех направлениях. Было установлено, что стеклоуглерод обладает полупроводниковыми свойствами в широком интервале температур. Стеклоуглерод, как было уже отмечено, весьма устойчив во многих агрессивных средах. Он стоек в расплавленных щелочах и солях, а также в кислотах и окислителях. Если при комнатной температуре в течение 48 ч обычные углеграфитовые материалы разрушаются полностью, то стеклоуглерод даже после двухмесячной обработки остается без изменений.

Сырьем для получения стеклоуглерода могут быть синтетические смолы резольного и новолачного типов, фуриловый спирт, фурфурол и многоядерные ароматические углеводороды.

Смолистые вещества подвергаются карбонизации с катализаторами или без них медленным нагревом в восстановительной или инертной атмосфере.

Стеклоуглерод может быть получен также из предварительно карбонизованной целлюлозы и синтетической смолы, взятых в соотношении 3:7 по массе.

Непроницаемость материала может быть достигнута и с введением таких наполнителей, как сажи и коллоидный графит. Влияние наполнителей зависит в значительной степени от пористости и размера частиц наполнителя. Нефтяной кокс, например, слишком порист и не пригоден для изготовления непроницаемых изделий. Наполнители способствуют сокращению технологического цикла, так как при этом уменьшается количество материала, подлежащего разложению и, следовательно, объема выделившихся летучих продуктов. Условия пиролиза и в особенности такие факторы, как скорость нагрева полимеров до максимальной температуры, выдержка при этой температуре, могут существенным образом влиять на направленность и глубину термохимических превращений и на качественные характеристики образующегося непроницаемого материала.

Технологический цикл изготовления стеклоуглерода составляет 2 – 4 месяца, причем длительность подготовительных операций оказывается пропорциональной максимально допустимой температуре, которую должны выдерживать изделия из стеклоуглерода.

Химия стеклоуглерода – это химия пиролиза синтетических смол. При термообработке до 1200 °С происходит интенсивное выделение продуктов пиролиза с образованием низкомолекулярных и газообразных веществ. Потеря массы при этом составляет более 50 %. При дальнейшей карбонизации масса образцов меняется незначительно и кривая изменения массы идет почти параллельно оси температур. При 1200 °С содержание углерода достигает 97,6 %, а O₂ – 0,1 %. Снижается и содержание H₂ и N₂. Графитация приводит к получению еще более чистого углеродистого материала. При температуре 3000 °С содержание углерода составляет 99,25 %, H₂ – 0,11 %, при полном отсутствии азота и кислорода.

Из стеклоуглерода можно получить изделия различной формы: пластины, диски, трубки, цилиндры, тигли, химические стаканы, лодочки, стеклографитовую фольгу, стекловидное углеродистое волокно и т.п.

Уникальные свойства стеклоуглерода, а именно: низкая проницаемость для жидкостей и газов, химическая инертность, высокая прочность в сочетании с низким удельным электросопротивлением и высокой термостойкостью в инертных средах обеспечивают ему большое будущее.

Непроницаемый углерод является ценным материалом для изготовления оболочек топливных элементов ядерных реакторов.

Высокая химическая стойкость и низкое удельное электросопротивление делают стеклоуглерод незаменимым материалом для изготовления электродов, используемых в ряде электрохимических целей.

Весьма перспективно применение стеклоуглерода в химической промышленности при изготовлении аппаратуры для особо агрессивных сред: реакционных газов и жидкостей, расплавленных металлов и электролитов, радиоактивных продуктов.

3.4. Пиролитический углерод

Пиролитический углерод – поликристаллический однофазный материал, обладающий высокой температурной и химической стойкостью. Он практиче-

ски непроницаем для газов и жидкостей, не окисляется на воздухе до температуры 400 °С. В инертной среде пироуглерод сохраняет работоспособность до 2000 °С в течение длительного времени. Пиролитический углерод – это целый класс материалов, полученный отложением углерода из газовой фазы на основной материал (подложку).

Процесс образования пироуглерода можно рассматривать как кристаллизацию из газовой фазы. Поэтому элементарными стадиями процесса являются образование зародышей и их рост. В процессе роста атомы углерода из газовой фазы взаимодействуют с углеродом зародышей, образуя плотную массу. Этот процесс осуществляется через так называемый конус роста, вершина которого расположена на подложке, а ось направлена перпендикулярно ее поверхности. Постепенно расширяясь, основания конусов заполняют всю поверхность подложки, и в дальнейшем конусы превращаются в цилиндры (столбчатый вид структуры). Такой вид отложения углерода имеет структуру кристаллов графита с различной степенью совершенства кристаллической структуры: от турбо-стратной неупорядоченной (собственно пироуглерод) до упорядоченной графитовой (пирографит) в зависимости от температуры процесса. Известны два основных вида пироуглерода, структура и свойства которых определяются температурами образования (низкотемпературный 800 – 1100 °С и высокотемпературный 1400 – 2200 °С).

Рост пироуглерода происходит в широком диапазоне температур от 400 до 3000 °С. В этой связи механизм процесса, по мнению Теснера П.А., может быть существенно различным в разных температурных диапазонах. Пироуглерод образуется в результате реакции углеводородов на разогретой поверхности. Поэтому слой пироуглерода повторяет геометрическую поверхность, на которой он растет. При относительно низкой температуре (до 1000 °С), когда объемные процессы отсутствуют, пироуглерод образуется в результате разложения на поверхности исходных молекул углеводорода. При более высокой температуре объемные процессы пиролиза существенно влияют на скорость поверхностного процесса разложения вследствие изменения состава газа, находящегося в контакте с растущей поверхностью.

При высокой температуре скорость формирования пироуглеродной пленки начинает лимитироваться скоростью диффузии молекул углерода к растущей поверхности. Кроме того, наряду с поверхностной реакцией образования

материала идут различные реакции пиролиза, в результате которых появляются как более легкие, так и более тяжелые, чем исходный углеводород, молекулы и радикалы. Образование пироуглерода из каждого такого «вторичного» углеводорода идет со своей скоростью, определяемой концентрацией и температурой. При этом реакция роста пироуглерода тормозится водородом, являющимся продуктом реакции, поэтому при достаточно большой длине изделия свойства поверхности пироуглерода на ней могут меняться за счет повышения концентрации H_2 в реакционной массе. Формирование пироуглерода на твердой поверхности происходит одновременно с сажеобразованием, протекающим в объеме газовой фазы. Эти реакции протекают параллельно и являются конкурирующими. Существует некоторая пороговая концентрация углеводорода (~3 – 15 об. %), выше которой выход пироуглерода падает и возрастает выход сажи. Значение этой концентрации снижается с уменьшением поверхности отложения пироуглерода, увеличением времени пребывания реагента и реакционного объема. При нагревании пироуглерода до 2500 °С и выше он переходит в пирографит.

Пиролитический углерод можно получать в печах различной конструкции как с прямым электронагревом, так и с индукционным. Промышленные печи для получения пиролитического углерода представляют собой теплоизолированную вакуумную камеру с электронагревателем – графитовой трубой. Внутри трубы находится нагретая до требуемой температуры подложка (чистый поликристаллический графит), на которую осаждается пиролитический углерод при разложении пропускаемого через печь метана. Меняя условия осаждения, получают пиролитический материал с различной структурой и свойствами. Пиролитические материалы, полученные в индукционной печи, отличаются более высокой склонностью к упорядочению, чем полученные в печи сопротивления. Микроструктура пироуглерода в зависимости от условий осаждения бывает двух типов: ламинарная и конусная, или столбчатая. Первая из них образуется обычно при повышенных скоростях отложения; для малых скоростей отложения характерен столбчатый тип микроструктуры. Такая система представляется системой конусов, у которых вершины расположены на подложке, а оси перпендикулярны к ней.

Пироуглерод после охлаждения может иметь трещины, параллельные поверхности осаждения. Состояние подложки определяет размеры конусов. С по-

вышением температуры осаждения число зародышей, у которых растут конусы, увеличивается и конусы начинают «мешать» друг другу: часть конусов подавляется соседними в толще пироуглерода. Внутри первоначальных конусов зарождаются и растут новые – вторичные. Поскольку угол раствора конусов может достигать 40° , вблизи наружной поверхности конусы, соприкасаясь, «теснят» друг друга, вследствие чего их образующие становятся параллельными, отсюда название «столбчатая структура». Коническая структура присуща пироуглероду, осажденному как при низкой, так и при высокой температуре пиролиза различных углеводородов. Поэтому механизм образования конусов материала един во всем диапазоне температур.

В результате термообработки границы вторичной конусности становятся менее четкими в вакуумном пироуглеродном покрытии, но остаются хорошо заметными в атмосферном. При этом происходит частичное или полное закрытие некоторых трещин.

Поскольку пироуглерод образуется на нагретой каталитически неактивной поверхности, его структура зависит от температуры, при которой происходит отложение. Структура пироуглерода сформирована из графитовых сеток, расположенных параллельно поверхности осаждения. Несколько таких параллельно расположенных сеток объединены в пакеты или кристаллиты. Отсюда ярко выраженная текстура материала.

Осаждение углерода из газовой фазы может быть осуществлено в широком интервале температуры. Поэтому можно выделить три температурные области: 800 – 1200, 1400 – 1700 и выше 2000 °С, в которых получаемый материал существенно отличается своими свойствами. При низкотемпературном отложении (ниже 1200 °С) пироуглерод по структуре напоминает сажу, обладает невысокой степенью преимущественной ориентации и плотностью до 2,1 г/см³. Осажденный при 1400 – 1700 °С пироуглерод имеет турбостратную структуру, пониженную плотность и достаточно изотропен. Высокая температура получения пироуглерода приводит к появлению в нем устойчивых и прочных связей. Поэтому интенсивная графитация пироуглерода происходит по сравнению с традиционными материалами (коксопексовыми композициями) при более высокой температуре. Выше 1800 °С структура пироуглерода постепенно переходит из турбостратной в упорядоченную графитовую, преимущественная ориентация становится определяющей. Для низкотемпературного (ниже 1800 °С) про-

цесса осаждения межслоевое расстояние равно 0,342 – 0,344 нм, диаметр кристаллитов – меньше 10 нм. Появление трехмерной упорядоченности фиксируется обычно при температуре осаждения около 2100 °С. Обычно для получаемого при этой температуре пироуглерода диаметр кристаллитов составляет около 26, а высота – 20 нм. При температуре осаждения 2400 °С материал полностью графитирован. Такой материал может называться пирографитом.

Поскольку структура осажденного при 2100 °С промышленного пироуглерода далека от совершенства, его дополнительная обработка при высокой температуре, достигающей 2800-3000 °С, необходима для совершенствования кристаллической структуры. При этом увеличивается и предпочтительная ориентация кристаллитов. Так, термическая обработка при 3000 °С приводит к уменьшению межплоскостного расстояния до 0,336 нм и росту диаметра и высоты кристаллитов соответственно до 83 и 100 нм. Высокотемпературная деформация (термомеханическая обработка) совершенствует структуру пирографита, приближая ее к структуре монокристалла.

Исследование структуры в процессе получения пироуглеродного слоя с помощью высокотемпературной рентгеновской аппаратуры показало зависимость степени совершенства его структуры от температуры осаждения. Ниже приведена зависимость скорости осаждения пироуглерода (v) и высоты кристаллитов (L_c) от температуры осаждения:

Температура, °С	1500	1700	1900	2000	2100	2300
v , мкм/с	0,020	0,153	0,105	0,082	0,125	0,308
L_c , нм	2,8	6,8	10,6	11,2	11,6	11,2

Из приведенных данных видно, что если с повышением температуры осаждения скорость его увеличивается немонокотонно, то совершенство кристаллической структуры пироуглеродной пленки непрерывно растет до 2000 °С, а затем наступает стабилизация роста. Достигнутый уровень в изменении L_c , весьма далек от уровня, присущего высокосоввершенным графитовым материалам. Дальнейшее повышение температуры осаждения, по-видимому, не улучшит положения. Поэтому для получения высокосоввершенного пирографита обычно получают пироуглерод при 2000 - 2100 °С, а затем его подвергают высокотемпературной обработке.

Было доказано, что способ получения пироуглерода и последующая его термообработка в очень сильной степени влияют на плотность, размеры кристаллитов, текстурированность пирографита, т.е. на те параметры, которые определяют его физические свойства.

Пироуглерод, в силу осаждения из газовой фазы слоев и их последующего взаимодействия, обладает определенной неоднородностью свойств по толщине образца. Это весьма существенно сказывается на работоспособности пироуглерода.

Для пироуглерода характерно наличие значительных внутренних напряжений. Их величина и характер распределения также влияют на работоспособность изделий в процессе их эксплуатации. Действие напряжений проявляется не только в виде образования трещин и сколов, но и в нарушении структуры между слоями, вызывает различного вида расслоение.

Пироуглерод характеризуется высокими значениями физико-механических показателей, стойкостью к эрозии и воздействию агрессивных сред, непроницаемостью для жидкостей и газов. Пироуглерод нашел широкое применение при получении углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ). Углеродная матрица, подобная по физико-химическим свойствам углеродному волокну, обеспечивает термостойкость УУКМ и позволяет наиболее полно реализовать в композите уникальные свойства углеродного волокна. Углеродная матрица в композите выполняет следующие функции: передает усилие на волокна; защищает волокна от воздействия внешней среды; изолирует отдельные волокна друг от друга, препятствует их взаимному сдвигу.

Некоторые другие области применения пироуглерода: объемное уплотнение графитовой теплообменной аппаратуры, покрытие графитовых тиглей для плавки высокотемпературных металлов и огнеупоров, электроды для химического спектрального анализа, материалы для работы в коррозионных жидких средах, высокотемпературные нагреватели.

Изделия из пироуглерода выпускаются в виде пластин, труб, тиглей, ампул, лодочек и изделий сложной конфигурации, а также в виде покрытий, наносимых на подложки из графита.

4. ПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ АДСОРБЕНТЫ

Пористые углеродные адсорбенты относятся к углеродным материалам, обладающим высокой удельной адсорбционной способностью. К ним могут быть отнесены прежде всего активные угли, а также углеродные волокна, вспененные пеки и смолы, различные коксы.

Углеродные адсорбенты могут использоваться в самых разнообразных процессах, например, для извлечения продуктов из газовой фазы и растворов. Это очистка различных технических и пищевых продуктов, производство лекарственных веществ, поглощение токсинов из биологических жидкостей и непосредственно из крови человека.

Одно из новых очень важных направлений использования углеродных адсорбентов – извлечение радионуклидов из пищевых продуктов и питьевой воды. В настоящее время увеличивается потребность в углеродных адсорбентах для очистки питьевой, хозяйственно-бытовой и сточных вод, промышленных и газовых выбросов.

В соответствии с основными областями применения углеродные адсорбенты можно разделить на следующие типы:

- адсорбенты для адсорбции паров и газов;
- адсорбенты для очистки жидких стоков;
- пористые углеродные материалы в качестве подложки для катализаторов.

В настоящее время активный уголь относят к группе микрокристаллических разновидностей углерода. Хотя графитовые кристаллиты состоят из плоскостей протяженностью 2 – 3 нм, образованных шестичленными кольцами, типичная для графита ориентация отдельных плоскостей решетки относительно друг друга нарушена. Это означает, что в активных углях слои беспорядочно сдвинуты относительно друг друга и не совпадают в направлении, перпендикулярном плоскости слоев (рис. 4.1). Расстояние между слоями больше чем у графита (0,335 нм) и составляет от 0,344 до 0,365 нм. Высота пачки слоев равна 1 – 1,3 нм. Таким образом, графитовые кристаллиты в активном угле содержат 3 – 4 параллельных углеродных слоя.

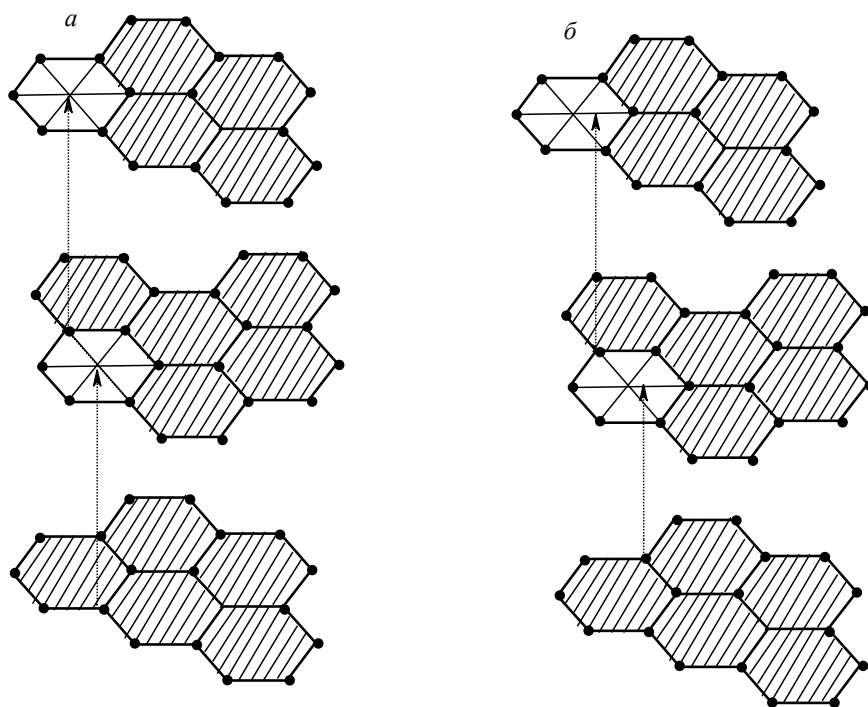


Рис. 4.1. Структура графитовых слоев:
a — упорядоченная структура в графите; *б* — неупорядоченная структура
 в микрокристаллическом углероде (активном угле)

Кроме графитовых кристаллитов, активные угли содержат по данным рентгеновского анализа от одной до двух третей аморфного углерода, наряду с этим присутствуют гетероатомы, в частности, кислород.

Неоднородная масса, состоящая из кристаллитов графита и аморфного углерода, обуславливает необычную структуру активных углей. Между отдельными частицами появляются щели и трещины (поры) шириной порядка $10^{-10} \div 10^{-8}$ м. Эти промежуточные поры называют микропорами, а большие полости с диаметром до 10^{-6} м – макропорами. Между микро- и макропорами существуют мезопоры, являющиеся основными транспортными артериями, по которым осуществляется подвод сорбируемого вещества к «емкостям» – микропорам. Макропоры выполняют роль крупных транспортных артерий в зернах адсорбентов. Через эту систему пор осуществляется транспорт сорбируемых веществ к внутренней поверхности углеродсодержащего материала. Полости, не сообщающиеся с внешней поверхностью, – крипторы – с точки зрения адсорбционной практики не имеют никакого значения.

Важнейшим сырьем, используемым для получения углеродных сорбентов, являются древесина (в виде опилок), древесный уголь, торф. Адсорбенты

специального назначения (например, для противогазов) должны обладать высокими прочностными свойствами, большой удельной поверхностью. Для их получения используют, например, скорлупу кокосового ореха, фруктовые косточки, асфальт, карбиды разного рода.

Ископаемые угли – наиболее используемое и перспективное сырье, их доля в производстве адсорбентов составляет более 60%.

К основным предпосылкам использования ископаемых углей в качестве сырья для получения активного угля относятся их недефицитность, широкий ассортимент исходных свойств, сравнительная дешевизна и простота их технологической переработки с образованием развитой пористой структуры. Для получения адсорбентов можно использовать угли, начиная от бурых и заканчивая антрацитами. В зависимости от свойств используемого сырья будет изменяться технология его переработки, а, следовательно, качество и область применения получаемого активного угля.

С точки зрения технологии переработки в активный уголь ископаемые угли можно условно разделить на две основные группы. В первую группу входят неспекающиеся и слабоспекающиеся угли, на основе которых получают дешевые порошкообразные адсорбенты. Использование этих углей для получения гранулированных адсорбентов требует применения связующих веществ. Вторую группу составляют спекающиеся угли, на основе которых получают, главным образом, гранулированные активные угли. В этом случае возникает возможность уменьшения расхода связующих веществ или полное их исключение.

До последнего времени спекающиеся угли сравнительно мало использовали в качестве сырья для получения адсорбентов из-за трудностей, связанных со спеканием частиц угля при термической переработке. В настоящее время разработаны способы, позволяющие получать из спекающихся углей гранулированные адсорбенты с высокой механической прочностью. Механическая прочность получаемых гранул целиком определяется пластическими свойствами угля. Последние зависят как от природы исходного угля – его состава, метаморфизма, окисленности и петрографического состава, так и от технологических факторов: скорости нагрева, степени измельчения угля, состава шихты. Используются угли начиная от газовых и кончая коксовыми.

Активные угли получают из разнообразного углеродсодержащего сырья. Процесс его активирования заключается в том, что этот материал подвергается селективной термической обработке в соответствующих условиях, в результате чего в нем образуются многочисленные поры, щели, трещины и увеличивается площадь поверхности пор на единицу массы – удельная поверхность. В технике используются химические и парогазовые способы активирования.

При химическом активировании используются главным образом некарбонизованные исходные материалы, к которым относятся торф и древесные опилки. Превращение такого сырья в активный уголь происходит под воздействием дегидратирующих агентов при высоких температурах. В этом случае кислород и водород избирательно и полностью удаляются из углеродсодержащего материала, при этом происходят одновременно карбонизация и активация (обычно при температурах ниже 650 °С).

Древесина содержит, например, около 49 % кислорода и около 6 % водорода в пересчете на массу сухого обеззоленного продукта. Бурые угли содержат соответственно 25 и 5 % этих элементов. В качестве активирующих агентов в технике в основном используются фосфорная кислота, хлорид цинка и сульфид калия.

Активирование фосфорной кислотой можно осуществить следующим образом: тонкоизмельченное сырье смешивают с раствором фосфорной кислоты, смесь осушают и нагревают во вращающейся печи до 400 – 600 °С. Известны процессы, которые проводят при более высокой температуре (до 1100 °С). При активировании хлоридом цинка 0,4 – 5 частей $ZnCl_2$ в виде концентрированного раствора смешивают с 1 частью сырья и смесь нагревают до 600 – 700 °С. Использование хлорида цинка для активирования в последние годы сократилось в связи с проблемой загрязнения окружающей среды. Схема процесса показана на рис. 4.2.

При получении древесных активированных углей для медицины используют сульфид калия и смеси гидроксида калия и серы. Активирование производится без доступа воздуха во вращающихся печах при 800 – 900 °С. Затем после обработки разбавленной соляной кислотой и отмывания от иона хлора уголь подвергается термической обработке при 500 – 600 °С с целью удаления серы, что увеличивает производственные затраты.

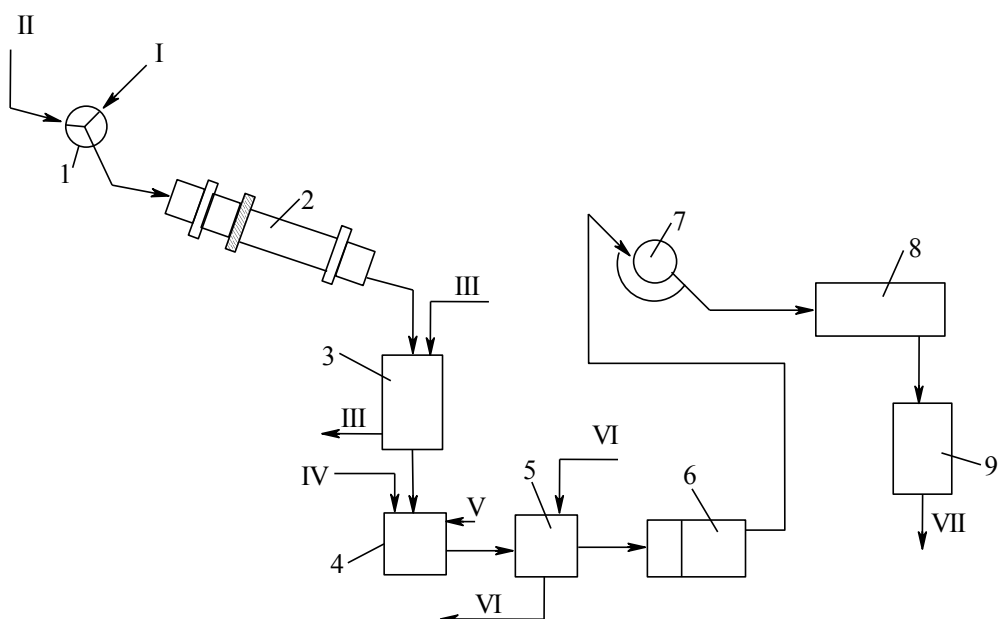


Рис. 4.2. Принципиальная схема химического активирования хлоридом цинка:

1 — пропиточный аппарат, 2 — трубчатая печь, 3 — аппарат для выщелачивания, 4 — экстрактор, 5 — отмывочный аппарат, 6 — мельница мокрого помола, 7 — центрифуга, 8 — сушилка, 9 — упаковочный автомат;
 I — опилки, II — $ZnCl_2$, III — раствор $ZnCl_2$, IV — раствор HCl , V — водяной пар, VI — промывная вода;
 VII — активированный уголь на склад

Следует отметить значение тщательной очистки углей от активирующих химических реагентов. Другим недостатком этого способа получения активных углей является необходимость регенерации химических реагентов, что повышает стоимость получаемой продукции. С экологической точки зрения процесс химического активирования вреден для окружающей среды.

К преимуществам способа следует отнести сравнительно короткое время активирования исходных материалов, большой выход углеродного остатка, хорошие адсорбционные свойства активного угля.

Возможна комбинация химического активирования (например, фосфорной кислотой) и активирования паром и воздухом; хлоридом цинка и затем карбонатом калия и др.

Обычно при химическом активировании получают мягкие и порошкообразные продукты. Смешивание, например, древесных опилок с сульфонатом лигнина и активирующим агентом и последующее формование дают прочный активный уголь. Химическое активирование углей во вращающейся печи при $\sim 500^\circ C$ в течение 3 ч с применением в качестве активирующих добавок фосфорной кислоты и хлорида цинка позволяет получить формованные продукты, не уступающие по прочности углям, активированным водяным паром.

В определенных случаях применения активных углей весьма нежелательна щелочность, вносимая каталитическими активирующими добавками или уже присутствующая в исходном материале. Ее можно устранить нейтрализацией, например, фосфорной кислотой. Кислотную обработку применяют при получении медицинских углей, в которых содержание золы должно быть минимальным. В таких случаях используют соляную или азотную кислоту. После кислотной обработки необходимо тщательное промывание водой.

Несомненные успехи в технологии химического активирования углей в настоящее время получили слабое отражение в литературе, так как технология получения активных углей составляет секреты фирм.

При обработке углеродсодержащих веществ окисляющими газами часть углерода выгорает и удаляется с летучими компонентами. Внутренняя поверхность увеличивается. В качестве окисляющих агентов используются преимущественно водяной пар, диоксид углерода и кислород или воздух. При использовании кислорода требуется соблюдать осторожность, поскольку он реагирует с углеродом в 100 раз быстрее диоксида углерода, что приводит к обгару частиц угля. При использовании водяного пара для обеспечения высокой скорости реакции необходима температура около 800 °С, а при использовании диоксида углерода 900 °С.

Комбинируя активирование водяным паром и кислородом, можно получить активные угли с высокой удельной поверхностью. Примером такого процесса являются кратковременная обработка угля водяным паром в присутствии щелочи при 800 °С и последующее активирование воздухом при 500 – 600 °С.

Активирование углеродсодержащих веществ окисляющими газами производится с достаточной скоростью только при 600 – 1000 °С. Реакторы, используемые в технике для газового активирования, должны обеспечивать следующие условия:

- нагревание реакционного материала до высокой температуры;
- хороший контакт между углеродсодержащим веществом и активирующими газами;
- легкость подвода тепла, необходимого для реакции;
- высокий термический КПД.

Эти требования обеспечиваются применением разнообразных конструкций реакторов: вращающихся, шахтных, многополочных, с кипящим и движущимся слоями.

На рис. 4.3 представлена схема *вращающейся печи* с внутренним обогревом. Вращающиеся печи можно использовать для активирования тонкодисперсных и зерновых или формованных продуктов. Внутренняя поверхность печи выложена огнеупорным кирпичом.

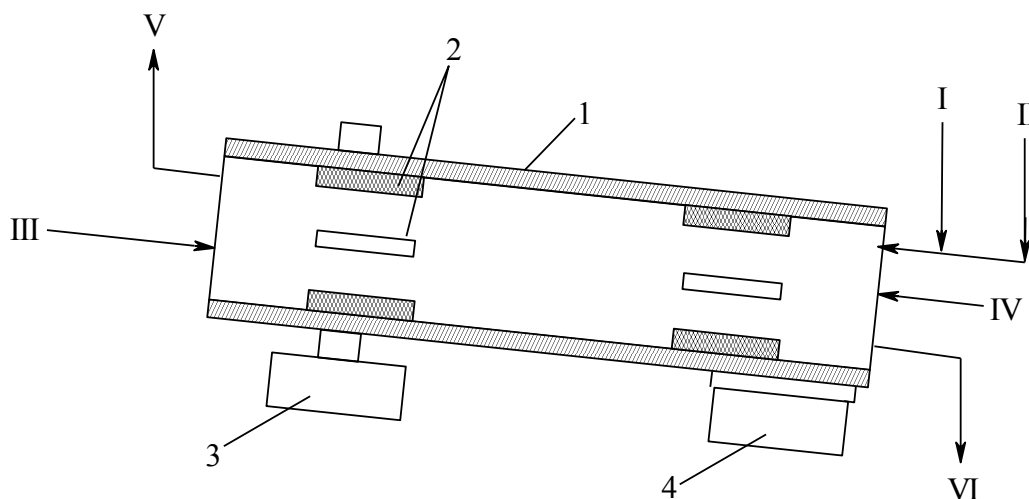


Рис. 4.3. Схема вращающейся печи:

1 — корпус печи, 2 — перемешивающие лопатки, 3 — привод, 4 — опора; потоки: I — топливный газ, II — воздух, III — углеродсодержащее сырье, IV — водяной пар, V — парогазовая смесь на утилизацию, VI — активный уголь

Вращающиеся печи с внутренним обогревом снабжены горелками, питаемыми жидким топливом или газом. Контакт между углеродсодержащим материалом и активирующими газами можно улучшить с помощью перемешивающих устройств. Активируемый материал и газы можно подавать в одном направлении или в противотоке. Кроме этого, различают две конструкции: печи с внутренним и внешним обогревом. Для улучшения теплообмена по длине печи расположены отверстия для подвода воздуха или горелки для внешнего обогрева. Насадки для ввода пара, осуществляемого в основном в верхнем конце печи, могут быть подвижными. Это обеспечивает подачу водяного пара к поверхности активируемого материала под различными углами и получение углей с широким распределением пор по размерам.

На рис. 4.4 показана схема *шахтной печи*, используемой в основном для активирования кускового угля, который затем перерабатывается в зернистый или порошкообразный.

Шахтные печи состоят в основном из камер, расположенных вертикально одна над другой. Сверху загружается активируемый материал, реакционные газы подаются по каналам, огневой канал (в котором осуществляется сгорание топлива) располагается внизу. Вывод продуктов горения находится в верхней части печи.

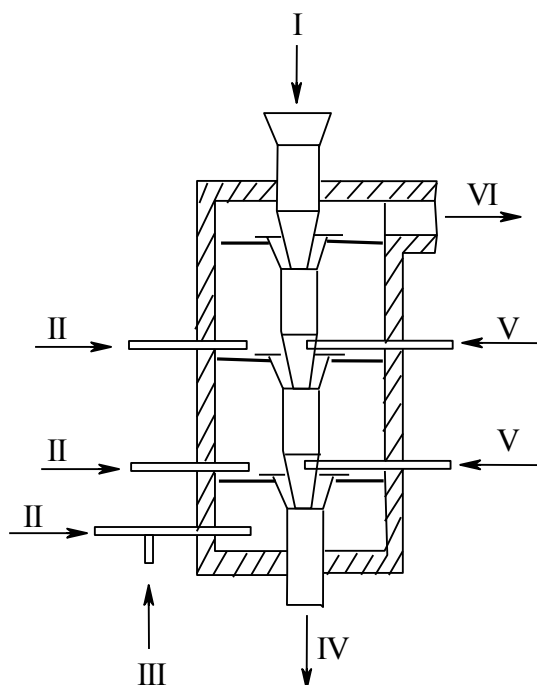


Рис. 4.4. Схема шахтной печи:
 I — сырье, II — воздух, III — топливный газ, IV — активированный уголь, V — водяной пар, VI — парогазовая смесь

Отечественной промышленностью выпускается ряд газовых (т.е. предназначенных для адсорбции газов и паров) активных углей. Это марки АГ-2, АР, СКТ, АРТ. Все они являются высококачественными гранулированными адсорбентами с высокой механической прочностью и развитым объемом микропор.

Вторая группа активных углей, выпускаемых промышленностью, предназначена для адсорбции из жидкой фазы. Эти угли используются для обесцвечивания растворов, очистки сахарорафинадных сиропов, очистки питьевой и сточных вод. Промышленностью для указанных целей выпускаются угли гранулированные (марки АГ-3, АГС-4, АГМ), дробленые (марки КАД-иодный, ДАУ, БАУ, ДАК) и порошкообразные (марки ОУ, КАД-молотый, УАФ). Эта группа углей помимо высокой удельной поверхности и механической прочности должна обладать определенным содержанием минеральных примесей. Угли ОУ и БАУ готовят на основе древесного угля, остальные — из каменных углей.

Третья, самая малочисленная группа углеродных адсорбентов, это активные угли – основа катализаторов и химических наполнителей, углеродные носители. Для этих целей используются активные угли, характеризующиеся повышенным содержанием в структуре макро- и мезопор. Промышленность выпускает следующие марки активных углей этого типа: АР-Д, АГМ, АГ-2, АГ-3.

5. СИНТЕТИЧЕСКИЕ АЛМАЗЫ

Алмаз так же, как и графит, по своему химическому составу представляет собой чистый углерод. Они являются полиморфными модификациями одного и того же элемента, однако свойства их резко различаются. Это объясняется различием их кристаллических решеток.

Алмаз был известен в далеком прошлом, широко применяется в настоящем, велики перспективы его использования в будущем. С развитием техники, когда возникла необходимость в новых видах минерального сырья, в частности для обработки камня, металлов, твердых синтетических материалов, алмаз приобрел как бы вторую жизнь. В настоящее время существование всей обрабатывающей промышленности и машиностроения (от создания мощных агрегатов до изготовления тончайших механизмов и приборов) практически немыслимо без применения алмазов. Сейчас алмазы очень широко используются как абразивный материал (абразивные порошки, пасты, шлифовальные круги, алмазные пилы, стеклорезы и т.д.), что основано прежде всего на их чрезвычайно высокой твердости. В последние годы все больше привлекают внимание другие исключительные свойства алмаза: его электрические свойства при использовании в качестве полупроводников, высокое светопреломление – в оптических приборах. Алмаз как кристаллическое вещество благодаря плотной упаковке атомов углерода может стать накопителем и хранителем обширной информации.

Плотность алмаза $3,513 \text{ г/см}^3$, микротвердость $100,6 \text{ ГПа}$, модуль упругости 825 ГПа , удельное электросопротивление $10^{12} - 10^{14} \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Кроме углерода, в кристалле алмаза всегда присутствует некоторое количество примесей, составляющих не более десятых долей процента. Основные химические элементы – примеси в алмазе: N, O, H, Fe, Ti, Mn, Si, Al.

Как известно, основные факторы, способствующие образованию алмазов – высокие давления и температура, которые имеют место в земных недрах на большой глубине.

Искусственные алмазы начали получать в целом ряде стран в середине 50-х годов XX века. Внедрение синтетических алмазов избавило от необходимости дробить большую часть природных алмазов для изготовления порошков, паст и абразивного инструмента. Выпускаются синтетические алмазы марок АСО, АСР, АСВ, АСК, АСС, САМ, АСБ и АСПК, а также микропорошки на основе синтетических алмазов АСМ и АСН размером от 1 до 630 нм.

Используются синтетические алмазы главным образом для изготовления различных видов абразивного, лезвийного и бурового инструмента. Важнейшими областями применения алмазных инструментов являются обработка инструментов и деталей машин из металлокерамических твердых сплавов, бурение геологических и эксплуатационных скважин в твердых и абразивных породах, обработка изделий из гранита, мрамора и др. Наиболее широко порошкообразные синтетические алмазы применяются для изготовления шлифовальных кругов, предназначенных для доводки и заточки твердосплавного металлорежущего инструмента.

В настоящее время известны три метода синтеза алмазов:

– в области термодинамической стабильности алмаза воздействием на исходный углеродсодержащий материал высоким статическим давлением и температурой в течение времени, измеряемого по крайней мере несколькими секундами;

– в области термодинамической стабильности алмаза воздействием на исходный углеродсодержащий материал высоким динамическим давлением и температурой в течение времени, измеряемого микросекундами и долями микросекунд;

– в области термодинамической стабильности графита, осуществляемой при атмосферном и меньшем давлениях и высокой температуре эпитаксиальным наращиванием алмаза на затравках.

Основная масса синтетических алмазов производится во всем мире по первому методу, т.е. при высоких статических давлениях. Отрицательной чертой второго метода является кратковременность действия высоких давлений и температур, из-за чего зародившиеся кристаллы новой фазы лишены возможности длительного роста и образуют поэтому весьма мелкие частицы.

Третий метод получения алмазов требует очень точного соблюдения условий проведения процесса. В противном случае на поверхности затравочных

кристаллов будет образовываться как алмаз, так и графит, а затем графит покрывает всю поверхность, и рост алмазной фазы прекратится.

Рациональное сочетание трех условий, необходимых для синтеза алмазов (температуры, давления и наличия определенной среды), лежит в основе методов производства синтетических алмазов при высоких статических давлениях, используемых во многих странах мира.

Многочисленные исследования отечественных и зарубежных ученых в области синтеза алмазов позволили предложить механизм превращения графита в алмаз, который подробно описывается в различных литературных источниках и объясняется перестройкой связи электронной конфигурации sp^2 в sp^3 .

Для синтеза алмазов используются углеродсодержащие материалы: стеклоуглерод, кокс, синтетические смолы и, конечно, графит. Однако следует знать, что при синтезе алмазов исходное сырье обязательно проходит стадию графитации. Углеродсодержащее вещество до термообработки должно быть максимально однородным по химическому составу. Кроме того, распределение областей когерентного рассеяния (ОКР) по размерам должно быть достаточно узким.

Нецелесообразно использовать в качестве исходного углеродсодержащего вещества сажу, так как она очень мелкодисперсна. Это затрудняет набивку камер аппаратов высокого давления.

На практике в технологии синтеза алмазов используются определенные марки графита МПГ-6, ГМ-ОЗОСЧ, МГ-ОСЧ и т.д. В этом случае образуются алмазы с высоким выходом и хорошего качества. Качество синтезированных алмазов определяется их размерами и твердостью.

Поскольку синтез алмазов протекает при высоких давлениях и температурах, то необходимо иметь надежные аппараты для твердофазного синтеза, в которых достаточно длительное время можно поддерживать и высокие давления, и температуры. Нужно уметь измерять такие давления и температуры, определять степень их однородности в реакционной зоне.

Синтез алмазов проводится в специальных камерах, изготовленных из высокопрочных материалов. Такими материалами являются твердые сплавы на основе карбида вольфрама и кобальта. Подъем температуры в подобных аппаратах осуществляется пропусканием электрического тока через нагревательное устройство.

Конструкции камер высокого давления, где создаются температуры от 727 до 2227 °С весьма различны. Среди множества аппаратов такого рода рассмотрим кратко три вида наиболее распространенных конструкций: многопуансонный аппарат, аппарат типа «цилиндр – поршень» и аппарат типа «наковальня с лункой».

Представитель первого вида – тетраэдрическая установка, схема которой представлена на рис. 5.1. Камера состоит из четырех пуансонов с усеченными трехгранными концами. Торцы этих пуансонов имеют вид равносторонних треугольников и ограничивают тетраэдрический объем.

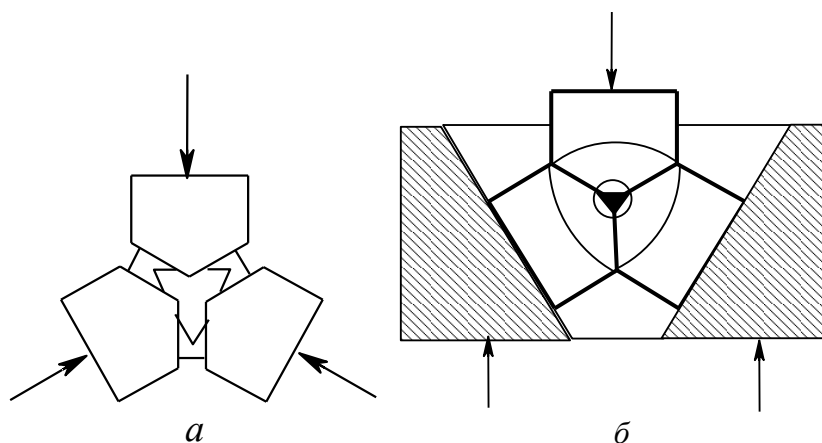


Рис. 5.1. Схема тетраэдрического аппарата высокого давления:
a — схема расположения 4 пуансонов; *б* — установка в сборе, верхний пуансон удален

С помощью четырех гидравлических прессов, симметрично расположенных в пространстве, пуансоны двигаются вдоль своей оси, образуя рабочий объем. В него помещается контейнер из рабочего вещества, выполненный в виде тетраэдра.

Рабочее вещество – это вещество, посредством которого передается давление во всех установках, где проводятся высокотемпературные исследования при высоких давлениях. Оно должно быть твердым телом с малой сжимаемостью и удовлетворять следующим условиям:

- иметь высокую температуру плавления и малую теплопроводность;
- не проводить электрический ток;
- быть химически инертным;
- быть достаточно пластичным, чтобы с его помощью можно было получать более или менее равномерное (квазигидростатическое) давление в определенном объеме.

Нагреватель (чаще всего графитовая трубка) заполняется реакционной шихтой и вкладывается в тетраэдрический контейнер так, чтобы концы нагревателя выходили из противоположных ребер тетраэдра. При сближении пуансонов они сжимают тетраэдрический контейнер. Часть рабочего вещества вытекает в зазоры между пуансонами, образуя уплотняющие прокладки. Электрический ток для создания нужной температуры подводится к нагревателю через пуансоны, соприкасающиеся с нагревательным устройством.

В настоящее время для изготовления контейнеров, работающих при высоких давлениях и температурах (10 ГПа и 2700 °С), применяют в основном четыре вещества: тальк, или стеатит $3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$, пирофиллит $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$, литографский камень 95 % CaCO_3 + 5 % смеси SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и катлинит – красную кремнистую цементированную глину, месторождения которой находятся в США. Они несколько различаются между собой по механическим свойствам и по термоустойчивости.

Контейнеры могут изготавливаться как из блоков соответствующих минералов, так и прессованием порошков из этих минералов с употреблением различных связок (жидкое стекло, бакелит и др.).

Описанная тетраэдрическая камера требует приложения к ней усилия прессового устройства по четырем осям, что вызывает немалые трудности, поэтому создают камеры, где сжатие осуществляется одним поршнем от какого-либо прессового агрегата. Ввиду этого значительное распространение получили аппараты типа «цилиндр – поршень», так называемые белт-аппараты (belt – пояс) (рис. 5.2).

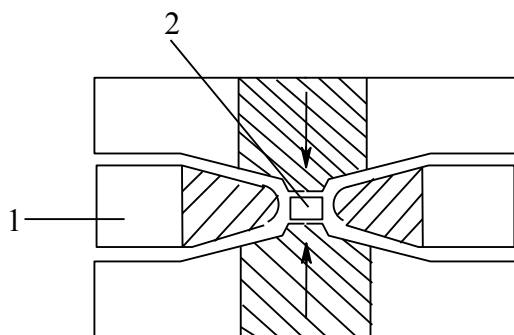


Рис. 5.2. Схема аппарата типа «белт»:
1 — пуансон, 2 — контейнер

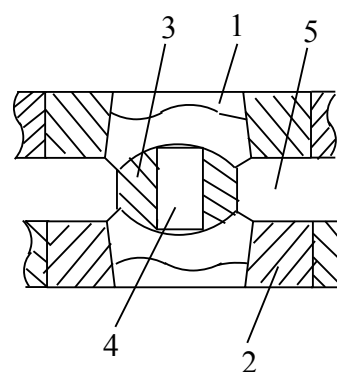


Рис. 5.3. Схема камеры высокого давления с поддерживающими кольцами (наковальня с лункой):
1 — пуансон, 2 — стальное кольцо, 3 — контейнер, 4 — образец, 5 — зазор

Основными частями его являются два конических пуансона 1 из твердого сплава, на которые в несколько слоев надеты стальные бандажки. Их торцы входят в полый цилиндр из твердого сплава, также упрочненный набором бандажек. Внутри цилиндра помещается цилиндрический контейнер из рабочего вещества 2, в котором находится нагреватель с реакционной шихтой. Нагревателем является трубка из электропроводящего материала, ось нагревателя совпадает с осью контейнера.

Вся установка помещается в гидравлический пресс. При сдвигании пуансонов рабочее вещество пластически деформируется, часть его затекает в зазоры между цилиндром и пуансоном и надежно запирает камеру сжатия. Благодаря образующимся прокладкам из рабочего вещества пуансоны оказываются электрически изолированными от цилиндра.

Нагрев осуществляется пропусканием электрического тока через нагреватель, соприкасающийся с пуансонами, к которым подсоединяются электроконтакты от источника тока.

В установке типа «белт» возможно получать давления около 20 ГПа и температуры порядка 2700 °С и можно иметь большой реакционный объем. Однако детали данной конструкции весьма сложны в изготовлении, и эксплуатация ее требует высокой квалификации персонала. Поэтому в СССР была разработана более простая конструкция типа «наковальни с лункой», которая получила широкое распространение не только в лабораторных исследованиях, но и в промышленности.

На рис. 5.3 представлена схема описываемого аппарата в разрезе. Аппарат включает два одинаковых пуансона из твердого сплава 1, каждый из которых в торце имеет центральное углубление (лунку) в виде сегмента сферы, окруженное поверхностью, обработанной на конус. По боковой поверхности каждый пуансон 1 скреплен стальным кольцом 2. Между торцевыми поверхностями пуансонов помещается контейнер 3, выполненный из соответствующего рабочего вещества. Образец 4 собирается вместе с нагревательным элементом и вставляется в полость контейнера. Цифрой 5 обозначен зазор между обработанными на конус, периферическими участками поверхности пуансонов.

Высокие давление (до 7 ГПа) и температура (до 2200 °С) получают следующим образом. Образец (углеродсодержащий материал) 4 вместе с нагревательным элементом помещается в контейнер 3, который собранным устанавли-

вается в камеру высокого давления, образованную обращенными друг к другу торцами пуансонов 1. Камера в сборе закладывается в гидравлический пресс. При сближении пуансонов периферическая часть контейнера 3 постепенно деформируется и заполняет зазор 5. Пластическое течение материала контейнера 3 прекращается, когда при возрастании сжимающего усилия пресса достигается необходимая величина давления в камере. Электрическая мощность, необходимая для нагрева образца 4, подается на нагреватель через пуансоны 1, для чего один из пуансонов должен быть электрически изолирован от остальных частей аппаратуры.

В данном случае твердосплавная деталь имеет линзообразное углубление и называется «наковальней с лункой» (НЛ), а контейнер напоминает формой чечевицу. Для создания более высоких давлений камера типа НЛ была изменена. На конусной поверхности пуансона были сделаны кольцевые канавки в виде разрезанного по большому диаметру тора (рис. 5.4). Это не влияет на принцип действия камер, но значительно повышает стойкость твердосплавной детали к разрушению. В таких аппаратах можно достичь давлений в 13 – 14 ГПа. Конструкция получила наименование «наковальня с лункой и тороидом (НЛТ)», а контейнер для нее – «тороид» (рис. 5.5).

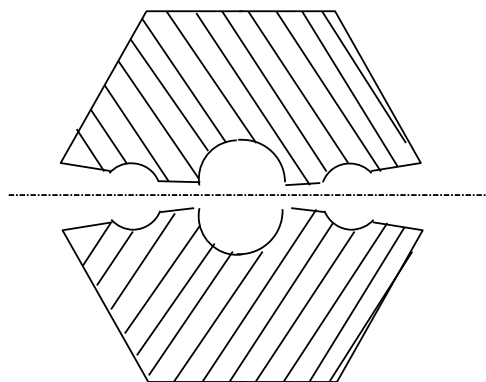


Рис. 5.4. Схема камеры высокого давления
типа тороид

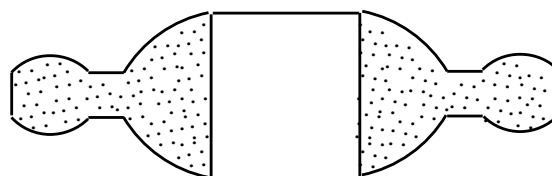


Рис. 5.5. Осевой разрез контейнера типа
тороид

Важным обстоятельством, сильно влияющим на характер протекания синтеза алмазов в камерах высокого давления с твердой средой, является возникновение градиентов температуры и давления в реакционной зоне, что усложняет технологию процесса. Истинная величина температуры может быть определена непосредственно в камере синтеза термопарой. В диапазоне темпе-

ратур до 930 °С применяются платино-родиевая и для более высоких температур – вольфрам-рениевая термопары.

Прямой синтез алмазов из углеродсодержащих веществ без добавки каких-либо способствующих образованию алмаза веществ (катализаторов, растворителей) протекает при очень высоких давлениях и температурах. При каталитическом синтезе удается снизить температуру и давление более чем в 2 раза (4,1 – 4,5 ГПа, 1150 – 1200 °С), поэтому каталитический синтез алмазов сейчас является основным. Катализаторами являются: марганец, хром, тантал, а также сплавы, образованные этими элементами с металлами, которые каталитически неактивны для данного процесса. Кроме того, катализаторами синтеза алмазов могут быть сплавы переходных элементов Ti, Zr, Hf, V, W, Mo, Nb с металлами Cu, Ag, Au. Превращение графита в алмаз происходит при хорошем контакте между ним и жидким (расплавленным) металлом.

Следует отметить, что в синтетических алмазах, получаемых с помощью катализаторов, всегда наблюдаются различные включения.

Нельзя не сказать о возможности получения алмаза из газовой фазы при низких давлениях, т.е. о так называемом эпитаксиальном синтезе вещества.

Наряду с получением алмаза в условиях, когда он – термодинамически устойчивое вещество (при высоких давлениях), алмазы можно синтезировать в области его неустойчивости, т.е. при относительно низких давлениях. Для этого проводят термическое разложение углеродсодержащих газообразных веществ, например метана, ацетилена, оксида углерода и др. В реакционный сосуд предварительно вводят кристаллы алмаза. Если имеется грань кристалла алмаза, вблизи которой концентрация атомов углерода в виде пара превышает соответствующую равновесную, то избыток атомов углерода будет осаждаться на этой грани, воспроизводя кристаллическую структуру алмазной решетки. Процесс этот очень медленный. Кроме того, рабочие условия благоприятствуют образованию на поверхности подложки графита, который нужно периодически удалять с нее. Удельная производительность таких установок невелика, и сам процесс пока не нашел промышленного применения.

В области термодинамической устойчивости алмаза его можно получать в виде алмазной пыли из углеродсодержащих веществ во взрывной волне. Этот вариант синтеза следует отнести к методу динамического погружения.

6. УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Эпоха научно-технической революции, предъявляющая не только исключительно высокие, но и быстро растущие требования к материалам для новой техники, характеризуется невиданными ранее темпами в области создания все новых и новых прогрессивных материалов с самыми разнообразными свойствами. К наиболее перспективным современным материалам технического назначения относятся углеродные волокнистые материалы, которые в научной литературе уже на ранних этапах их разработки называли материалами будущего.

Особенно широкое применение получили углеродные волокна в качестве наполнителя в технологии композиционных материалов, имеющих весьма широкий диапазон использования – от космических спутников, ракет, корпусов глубоководных аппаратов, деталей самолетов, автомобилей, лопаток газовых турбин, винтов вертолетов до высококачественных скрипок, спортивного инвентаря и протезов. В последние годы разрабатывается технология получения углеродных волокон (УВ) с развитой системой микропор и специфической сорбционной активностью. Такие волокна могут быть использованы в качестве фильтров, работающих при небольшом гидравлическом сопротивлении. Заслуживает внимания использование углеродных тканей в качестве подложек для катализаторов.

Углеродные волокна занимают первое место по масштабам производства среди жаростойких волокон. По механическим показателям и особенно по их удельным значениям (отношение прочности и модуля Юнга к плотности) УВ превосходят все жаростойкие волокна.

УВ впервые были получены Эдисоном еще в 1882 г. Они длительное время применялись в электрических лампах накаливания, но с появлением вольфрамовых нитей УВ потеряли значение в этом направлении. Интерес к ним, появившийся в 60-е годы, обусловлен тем, что в отличие от стеклянных (а также органических) волокон они обладают весьма высоким модулем упругости, специфическими тепло- и электрофизическими свойствами. Уже сейчас по своей удельной прочности углеродные волокна в качестве армирующих материалов успешно конкурируют с другими типами волокон.

Углеродные материалы, применяемые в качестве армирующих наполнителей в производстве углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ), изготавливаются в виде нитей, жгутов, тканей, лент, трикотажа, войлока. Выбор зависит от назначения, способа переработки, конструктивных особенностей изделий и условий их эксплуатации.

Благодаря высокой удельной прочности углеродные волокнистые наполнители (УВН) занимают среди жаростойких волокон особое место. В зависимости от температуры термической обработки (ТТО) и содержания углерода УВН подразделяются на частично карбонизованные (ТТО менее 900 °С, содержание углерода 85 – 90 мас. %), карбонизованные (ТТО 900 – 1500 °С, содержание углерода 85 – 90 мас. %) и графитированные (ТТО 1500 – 3000 °С, содержание углерода более 99 мас. %). Термин «графитированные» волокна условен, так как УВН состоят из неграфитирующегося углерода.

Из огромного числа органических соединений лишь немногие могут служить исходным сырьем для производства углеродных волокнистых материалов. Все виды сырья, применяемого для этого, можно подразделить на две группы. К первой группе относятся химические и природные волокна, ко второй – некоторые полимеры, смеси органических соединений, богатые углеродом (каменноугольные смолы, нефтяные пеки), а также лигнин и др. Вещества, отнесенные ко второй группе, независимо от их химической природы, вначале превращаются в волокна, а затем перерабатываются в волокнистые углеродные материалы. Исходные вещества должны быть высокомолекулярными соединениями или, по крайней мере, иметь достаточно большую молекулярную массу, что необходимо для их переработки в волокна. Низкомолекулярные соединения непригодны для этих целей, так как получить из них волокна и, соответственно, углерод в виде волокна не представляется возможным.

Волокна, предназначенные для переработки в углеродные материалы, должны удовлетворять следующим основным требованиям:

- не плавиться в процессе карбонизации;
- давать высокий выход коксового остатка (углеродного волокна);
- перерабатываться в углеродное волокно с высокими физико-механическими показателями.

УВ изготавливаются в основном из полиакрилонитрильных (ПАН) волокон, вискозных гидратцеллюлозных волокон (ГЦВ), нефтяных и каменноугольных

пеков. ПАН-волокно служит для получения высокомодульных и высокопрочных УВ. Одним из преимуществ ПАН-волокна является большой выход углеродного остатка (примерно 40 %) от массы полимера (из ГЦВ – немногим более 20 %). Благодаря особенностям строения исходного полимера высокопрочные УВН удается получить сравнительно простым способом.

6.1. Получение углеродных волокнистых материалов на основе гидратцеллюлозного волокна

Процесс получения УВ из ГЦВ включает три стадии: предварительную подготовку волокна, карбонизацию и графитацию.

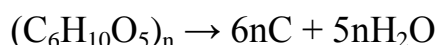
Большое внимание следует уделять *предварительной подготовке* целлюлозного материала. В ГЦВ содержатся неорганические примеси и органические вещества (авиважные или замасливающие препараты). Авиважные препараты относятся к нежелательным примесям, так как ухудшают свойства углеродного материала, объяснение этого факта в литературе не приводится.

Для удаления органических примесей волокна (ткани) обрабатывают органическими растворителями и/или поверхностно-активными веществами. В качестве растворителей рекомендуются бензол, эфир и др.

Влага также относится к нежелательным примесям, так как в процессе карбонизации она способствует образованию смолообразных веществ, осаждающихся на материале. При их коксовании происходит слипание элементарных волокон, в результате чего повышается хрупкость и снижается прочность материала. Поэтому волокно перед карбонизацией необходимо сушить при температуре не ниже 100 °С в течение 15 ч.

Наличие большого числа гидроксильных групп, их взаимное расположение с другими атомами в элементарном звене и относительно невысокая стабильность к тепловому воздействию приводят к дегидратации целлюлозы в процессе пиролиза. Эта реакция имеет большое значение, так как определяет состав продуктов распада и выход углерода.

Если бы пиролиз сопровождался только реакцией дегидратации, распад макромолекулы целлюлозы выражался бы уравнением:



В соответствии с этим уравнением потери массы составляют 55,5 %, а выход углерода равен 44,5 %. На самом деле наряду с дегидратацией протекают

другие реакции. Часть кислорода отщепляется в виде CO , CO_2 и других соединений, в результате чего уменьшается выход углерода. Изменяя температурно-временные условия пиролиза, характер среды, вводя в систему катализаторы, в известных пределах можно регулировать соотношение скоростей дегидратации и других реакций.

Относительно типа реакций, приводящих к уменьшению числа гидроксильных групп, имеются различные точки зрения.

Внутримолекулярная реакция: вода отщепляется за счет второго и третьего атомов углерода и появляется в звене двойная связь (рис. 6.1).

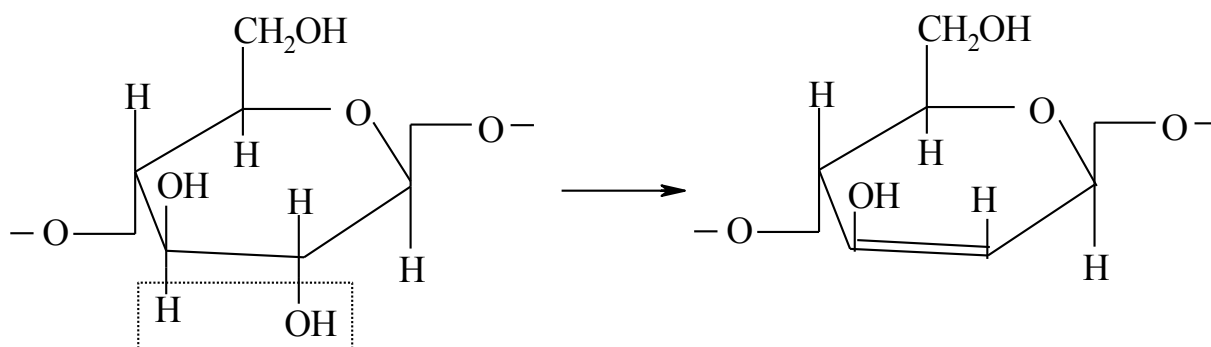


Рис. 6.1. Внутримолекулярная реакция в гидратцеллюлозе

Далее образуется внутрициклическая эфирная связь (рис. 6.2).

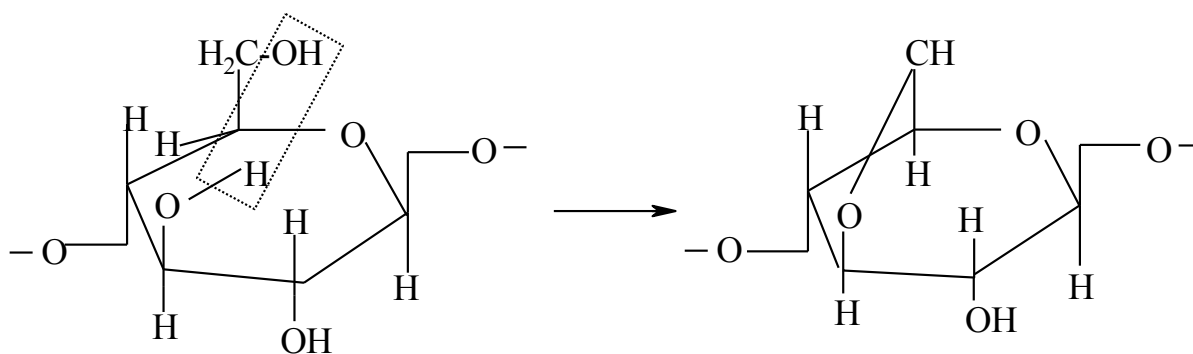


Рис. 6.2. Образование внутрициклической связи в гидратцеллюлозе

Затем образуется межмолекулярная эфирная связь (рис. 6.3).

При получении углеродных волокон процесс необходимо проводить в условиях, при которых преимущественно происходит дегидратация целлюлозы. Дегидратация начинается при более низких температурах – уже при $120\text{ }^\circ\text{C}$.

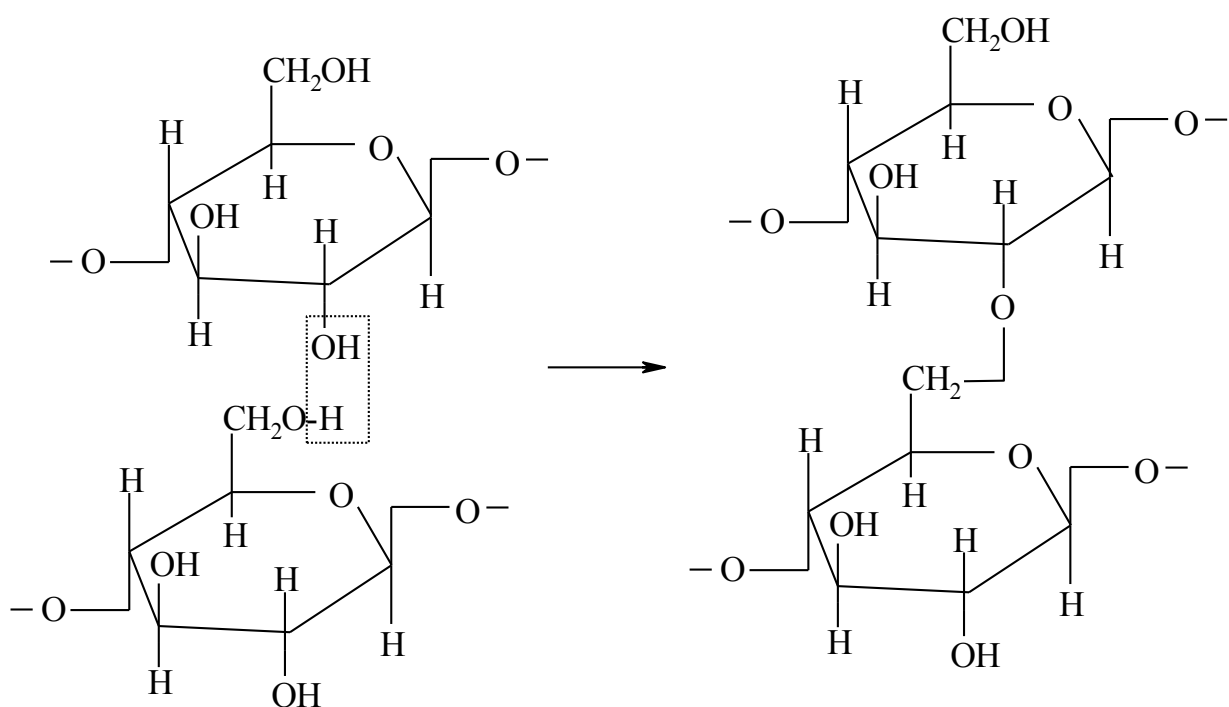


Рис. 6.3. Образование межмолекулярной эфирной связи в гидратцеллюлозе

Деполимеризация с выделением левоглюкозана происходит при температурах выше 250°C . Таким образом, если начальную стадию пиролиза проводить при низкой температуре, то это будет способствовать дегидратации целлюлозы и увеличению выхода углерода.

Антипирены, кислоты Льюиса, являются катализаторами дегидратации. Строго разделить реакции дегидратации и деполимеризации нельзя. Дегидратация и деполимеризация – основные, но не единственно возможные реакции. В процессе пиролиза при $350 - 400^{\circ}\text{C}$ происходят дегидратация, деполимеризация и более глубокая деструкция с образованием различных продуктов распада. На этой стадии наблюдается наибольшая потеря массы материала, образуются предструктуры, участвующие при более высоких температурах в создании углеродной структуры.

Большое значение при *карбонизации* имеют разнообразные добавки, характер среды, температурно-временные режимы.

Добавки, вводимые в реакционную систему в процессе карбонизации, подразделяются на 2 группы: катализаторы карбонизации и добавки, позволяющие модифицировать углеродное волокно.

Катализаторы позволяют увеличить выход углеродистого остатка, улучшить свойства углеграфитового волокна и уменьшить продолжительность кар-

бонизации. В качестве каталитических добавок получения углеграфитовых волокнистых материалов применялись типичные антипирены: смесь буры и диаммонийфосфата. Предлагались аммонийфосфат, смесь буры и борной кислоты, парообразные соединения железа, галогениды переходных металлов, соли сильных кислот и аммониевого основания – сульфат аммония, диаммонийфосфат, хлорид аммония. Так, использование в качестве пиролитической добавки смеси $\text{NH}_4\text{Cl} / \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ позволяет увеличить выход УВ до 40 мас. %, что в два раза превышает выход УВ на основе ГЦВ с кремнийорганическими добавками.

Карбонизацию проводят в отсутствие кислорода, наличие которого приводит к снижению выхода углерода в волокне и повышенному образованию смолообразных продуктов при термическом разложении целлюлозы. Защитные среды различают двух типов:

– химически участвующие в процессе разложения целлюлозы; к таким средам относят антипирены и каталитические добавки, рассмотренные выше.

– нейтральные, инертные газы (азот, аргон) и углеводородные газы. Выбор между аргоном и азотом определяют экономические соображения, как правило, используется азот. Однако, применение в качестве защитной среды азота, содержащего 1 – 2 об. % кислорода способствует удалению с поверхности волокна неупорядоченного углерода, тем самым повышая качество получаемого волокна.

Процессы образования двух- и трехмерных кристаллических форм углерода протекают тем быстрее, чем выше конечная температура карбонизации. Наиболее интенсивные процессы деструкции гидратцеллюлозного волокна с выделением летучих продуктов протекают на стадии пиролиза до температур 400 °С. На этой стадии процесса скорость подъема температуры не должна превышать по разным данным 5 °С/ч. Далее в интервале от 600 до 900 °С и выше, когда основные преобразования протекают в структуре волокна, скорость подъема температуры увеличивают до 100 °С/ч.

Начальная температура *графитации* определяется конечной температурой карбонизации и находится в пределах 900 – 1500 °С, конечная – в пределах 2600 – 2800 °С. Процесс графитации связан с использованием сложного оборудования и с большими энергетическими затратами. При обычном омическом обогреве КПД аппаратов составляет всего лишь несколько процентов, в резуль-

тате чего стоимость графитированного волокна возрастает по сравнению с углеродным.

В зависимости от конечной температуры обработки углеродное волокно содержит 91 – 98 % углерода. Потери массы волокна на этой стадии составляют 5 – 15 %. При этом, если волокно находится в свободном состоянии, оно претерпевает усадку, составляющую 3 – 6 %. Точные данные о составе газообразных продуктов не приводятся (возможно образование углеводородов и CO).

При графитации происходят дальнейшая ароматизация углерода, увеличение размеров ароматических плоскостей и их взаимная ориентация, приводящие к увеличению размеров кристаллических образований. В процессе карбонизации и графитации диаметр волокон снижается по сравнению с диаметром ГЦВ в 2,5 – 3,0 раза и составляет после графитации 6 – 10 мкм, при этом УВ наследуют форму и дефекты исходного волокна.

Технология получения углеродного волокна из гидратцеллюлозы.

Принципиальная схема установки полунепрерывного процесса карбонизации гидратцеллюлозных волокон представлена на рис. 6.4. Предварительно обработанное и пропитанное катализаторами карбонизации и модифицирующими добавками волокно 2 наматывается на подающий барабан 1 и по линии направляющих проходит через печь карбонизации 3 на приемный барабан 6.

Термическая обработка волокна в свободном состоянии сопровождается усадкой, что приводит к снижению степени ориентации и соответственно к уменьшению его прочности, а при термической обработке под натяжением механические свойства меняются незначительно, поэтому волокно подается в печь под натяжением для сохранения ориентации молекул в волокне и увеличения анизотропии его свойств. Надмолекулярная структура УВ включает фибриллярные образования с чередованием аморфных и кристаллических областей. Последние состоят из ленточных или плоскостных участков графитоподобной структуры. С увеличением температуры и натяжения при высокотемпературной обработке степень ориентации и кристалличность УВ возрастают.

Для предотвращения сгорания волокна в печь подается газ, как правило, метан. Газ подается с двух концов печи и отводится из центра через камеру сжигания 4, обеспечивая, таким образом, отвод продуктов деструкции из зоны карбонизации. При температуре свыше 700 °С происходит пиролиз метана с образованием сажи, а свыше 1400 °С – пироуглерода. Однако газовый поток

выносит частицы сажи из печи вместе с летучими примесями, образующимися при карбонизации волокна, и они сгорают в камере сжигания 4, не оседая на волокне. Продукты камеры сжигания выбрасываются в воздух. Поскольку волокно все время движется через зону карбонизации со скоростью 1 – 6 м/мин, расположенную над нагревательными элементами 5, то адсорбирующийся на поверхности волокна углерод не успевает сформировать определенной структуры и как таковой пироуглерод не отлагается и не сказывается на физико-механических свойствах получаемого волокна.

Печь карбонизации имеет широкие зоны нагрева и охлаждения до и после зоны карбонизации волокна. Благодаря этим зонам волокно не подвергается термическому удару и сохраняет заданную прочность и эластичность.

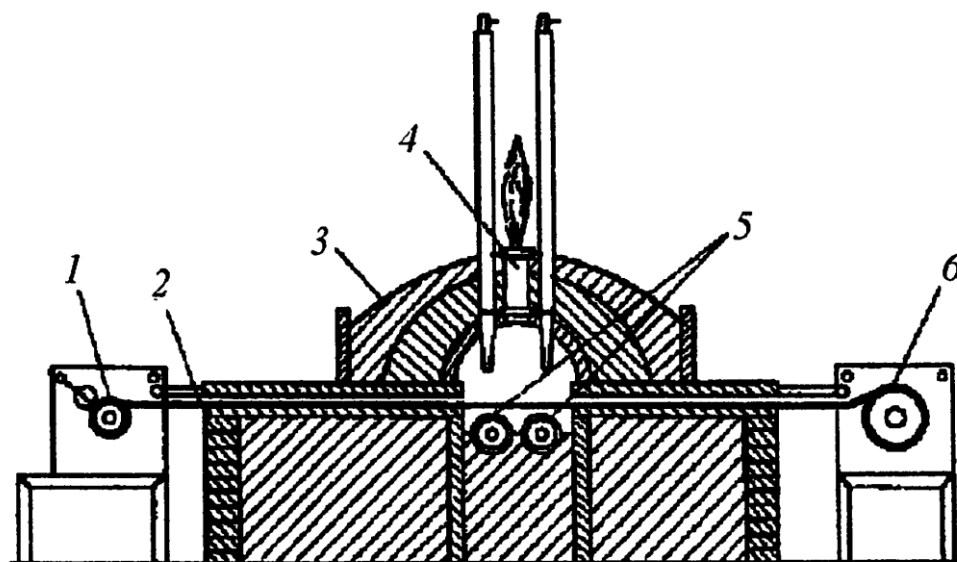


Рис. 6.4. Схема установки для карбонизации гидратцеллюлозных волокон:
1 – подающий барабан; 2 – волокнистый материал; 3 – печь; 4 – камера сжигания летучих примесей; 5 – нагреватели; 6 – приемный барабан

Развитие производства гидратцеллюлозных волокон представляет наибольшие трудности из-за большой их материало- и энергоемкости, а также несоответствия современным санитарно-гигиеническим и экологическим требованиям. Очевидно, что их производство будет постепенно снижаться.

6.2. Получение углеродных волокнистых материалов на основе полиакрилонитрила

Процесс получения УВМ на основе ПАН состоит из 3-х стадий: окисления, карбонизации и графитации.

Предварительное *окисление* облегчает последующее дегидрирование ПАН-волокна. Особенно важно, что на этой стадии возникают предструктуры, обеспечивающие образование нужной структуры и ценных механических свойств углеродного волокна.

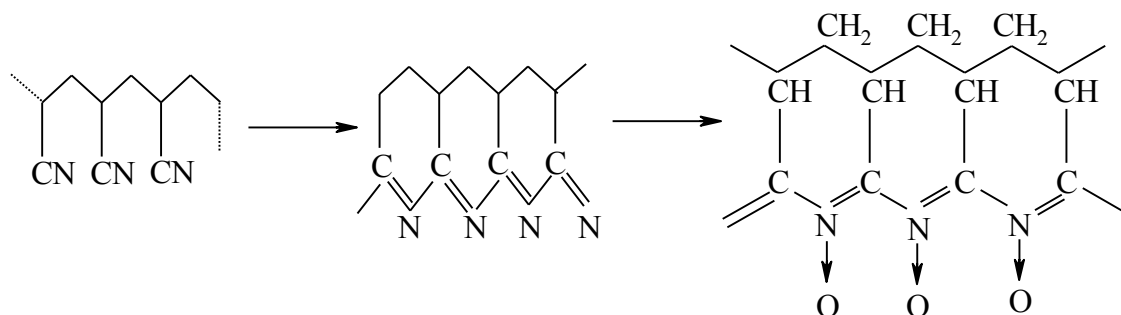
К основным параметрам окисления ПАН-волокна относятся температура и продолжительность процесса, степень вытягивания.

В качестве окислителей опробованы: воздух; воздух, содержащий озон; технический кислород; оксиды азота. Практическое применение чаще всего находит воздух.

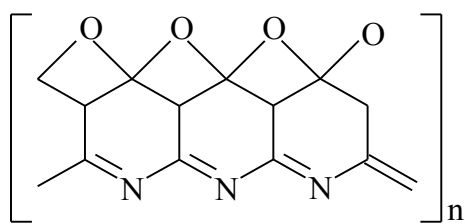
Приводимые в литературе разнообразные температурные режимы окисления можно условно подразделить на 3 группы: мягкие – до 200 °С, средние 200 – 250 °С и жесткие 250 – 325 °С. С понижением температуры продолжительность окисления возрастает.

Окисление сопровождается экзотермическим эффектом, вызывающим локальный перегрев и обрыв элементарных волокон. Для устранения этого недостатка рекомендуется несколько вариантов двухстадийного окисления волокна. Окисление ПАН-волокна является наиболее продолжительной стадией в технологическом цикле получения углеродного графитированного волокна. Изыскиваются способы интенсификации окисления волокна в присутствии различных катализаторов.

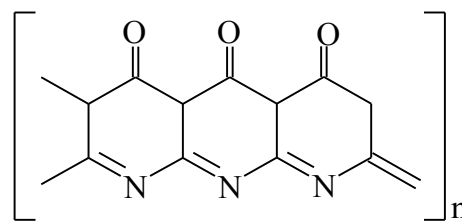
В процессе окисления происходит циклизация ПАН. Окраска ПАН постепенно меняется, приобретая желтый, красноватый, коричневый и, наконец, сине-черный цвет. По мнению некоторых авторов, при термической обработке ПАН-волокна в присутствии кислорода на первой стадии происходит внутримолекулярная циклизация с образованием нафтиридиновых циклов, которые поглощают кислород и частично превращаются в оксидную форму:



Предполагают, что структуру окисленного ПАН-волокна можно представить в следующем виде:



эпоксидная форма



карбонильная форма

Можно сказать, что кислород ускоряет процесс циклизации и химически взаимодействует с полимером с образованием кислородсодержащих функциональных групп.

В процессе окисления происходит изменение физико-химических свойств ПАН-волокна. Происходит усадка волокна по длине на 13–20 %, диаметр его уменьшается на 45 %, возрастает прочность, увеличивается гигроскопичность.

Переработка углеродных волокон в текстильные материалы на обычном оборудовании связана с преодолением ряда трудностей. В связи с этим предлагается предварительно окислять ПАН-волокно под натяжением. Этот прием позволяет получать углеродные материалы с высокими механическими свойствами: высокопрочные, высокомодульные. Так, в условиях свободной усадки при окислении карбонизированное волокно имеет прочность 700 Н/мм^2 , а графитированное – $560 - 700 \text{ Н/мм}^2$. В результате вытягивания прочность карбонизованного и графитированного волокна увеличивается вдвое – до 1400 Н/мм^2 .

Термоокислительная деструкция в какой-то мере нарушает ориентацию волокна, а вытягивание способствует сохранению его ориентации. В процессе окисления протекают по крайней мере 2 группы реакций: внутримолекулярная циклизация и образование межмолекулярных связей. Сшивка, безусловно, затрудняет вытягивание волокна. Однако при варьировании температуры и продолжительности окисления можно найти оптимальные условия вытягивания. Вытягивание на стадии окисления приводит к значительному увеличению прочности и модуля Юнга УВ.

Характерная особенность ПАН-волокна как исходного сырья, применяемого для получения углеродных волокон, состоит в том, что предварительно зациклизованные макромолекулы, являющиеся предматериалом, расположены параллельно друг другу и оси волокна. Вытягивание при окислении и образование межмолекулярных связей способствуют сохранению ориентации макромолекул. Благодаря этому в дальнейшем облегчается образование организован-

ной формы углерода и упрощается технологический процесс получения углеродного, особенно высокопрочного волокна. В этом заключается существенное преимущество ПАН-волокна перед гидратцеллюлозным.

В процессе *карбонизации* ПАН-волокна происходят такие химические превращения и структурные изменения полимера, конечным результатом которых является образование турбостратной структуры углерода. Карбонизация ПАН-волокна проводится при различных температурах: от 700 – 800 °С и до 1000 – 1500 °С. В процессе карбонизации содержание углерода повышается до 90 – 95 % и выделяются газообразные и смолообразные продукты. К основным газообразным продуктам деструкции относятся: HCN, NH₃, H₂O и, видимо, акрилонитрил. Бурное выделение NH₃ происходит в пределах 500 – 850 °С, достигая максимального значения при 700 °С, для HCN характерны два максимума выделения: при 450 и 850 °С. Относительно много CO₂ образуется в интервале 250 – 450 °С. Максимальное количество H₂ – при 500 °С как для окисленных, так и для неокисленных волокон. Из неокисленных волокон H₂ образуется больше. Только из окисленных волокон выделяется CO, причем больше всего при 500 °С, и H₂O и CO₂ для которых максимум выделения приходится на 300 °С, причем CO₂ образуется больше, чем H₂O. Максимальное количество N₂ отмечается при 700 – 900 °С.

Карбонизация может проводиться в окислительной, восстановительной и нейтральной средах. Окислительной средой служит кислород воздуха, восстановительной – водород, нейтральной – азот или аргон. В промышленности используется нейтральная среда.

Графитация карбонизованного волокна осуществляется при очень высоких температурах (до 3000 °С) в инертной среде, обычно азоте или аргоне. На этой стадии еще в большей мере, чем при карбонизации, необходима тщательная очистка защитных газов от следов кислорода, а также применение аппаратуры, исключающей попадание кислорода воздуха в реакционное пространство. Как и при карбонизации, к основным условиям графитации относятся: среда, температурно-временные режимы, степень вытягивания волокна. Диаметр графитированного волокна из ПАН лежит в диапазоне от 11 до 13 мкм, что несколько больше, чем у УВ из ГЦВ.

Технология получения углеродного волокна из полиакрилонитрила. Данные об аппаратурном оформлении процесса получения УВ в литературе

крайне скудны. По классической трехстадийной схеме УВ может быть получено периодическим и непрерывным методами.

Рассмотрим схему получения УВ на основе ПАН-волокна по периодическому методу (рис. 6.5). Волокно с бобин 1 наматывается на жесткую раму 2, предотвращающую усадку волокна. Рама 2 помещается в печь 3 для окисления волокна, туда же подается нагретый воздух. Окисленное волокно разрезается и укладывается в формы для дальнейшей обработки. Карбонизация и графитация проводятся в печах. Волокно можно также окислять на бобинах, цилиндрах и др. устройствах. К недостаткам периодического способа следует отнести: ограниченную длину получаемых жгутов около 1 м, низкую производительность оборудования, периодичность нагрева и охлаждения печей карбонизации и графитации. Кроме того, создаются неблагоприятные условия для контакта нити с воздухом. Внешние слои свободно омываются воздухом, тогда как к внутренним доступ воздуха затруднен. При таком способе исключается возможность вытягивания волокна.

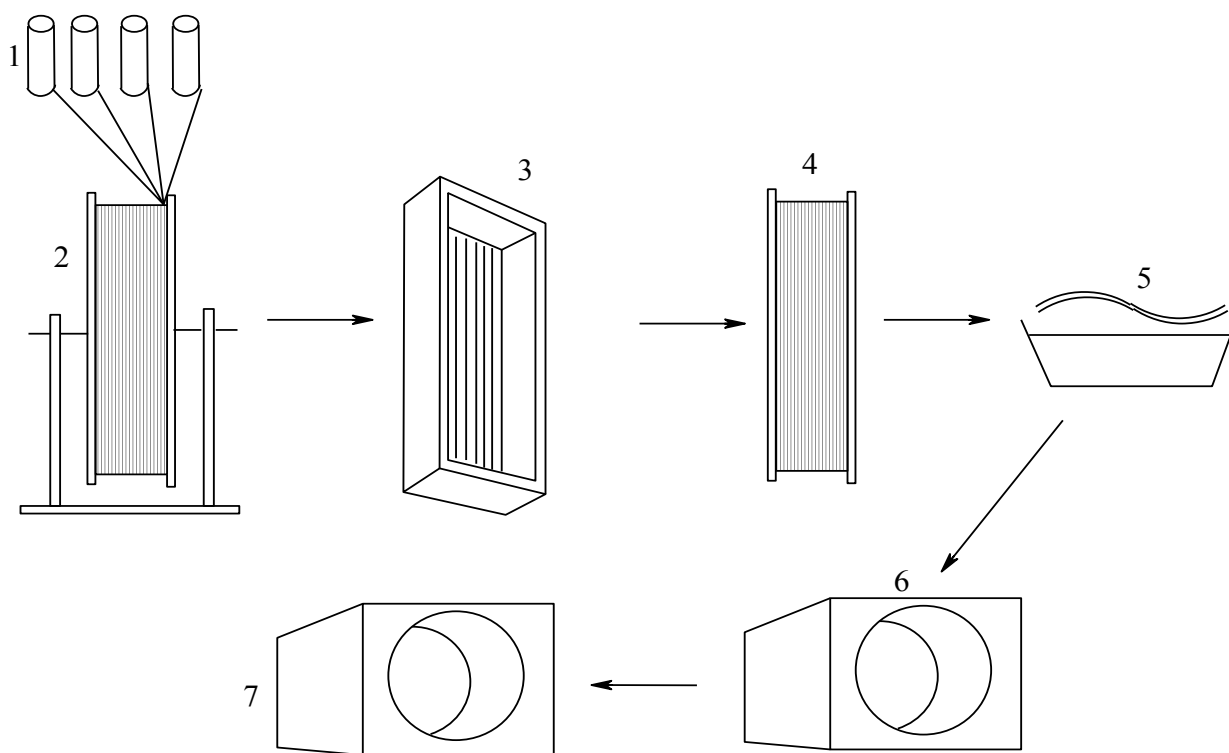


Рис. 6.5. Схема получения углеродного волокна на основе ПАН-волокна периодическим способом:

1 — бобина с ПАН-волокном, 2 — рама, 3 — печь окисления, 4 — аппарат для резки жгута, 5 — форма для укладки жгутов, 6 — печь карбонизации, 7 — печь графитации

Преимущество непрерывного процесса в том, что этим способом можно получить нити (жгуты) большой длины.

В процессе работы необходимо:

- поддерживать равномерное натяжение каждой нити при переработке жгута, состоящего из 10^1 – 10^5 нитей, на всех технологических стадиях, включая графитацию;

- следить, чтобы концентрация HCN в отходящих газах, поступающих на сжигание в присутствии кислорода воздуха, не превышала 0,001 об.%;

- предотвращать обрыв отдельных нитей, который может происходить под влиянием следов кислорода воздуха;

- поддерживать постоянную температуру во всем объеме реакционного пространства во время окисления, карбонизации и графитации.

Непрерывный процесс может быть реализован в 2-х вариантах: либо предусматривается непрерывная обработка волокна (окисление, карбонизация, графитация) в одном аппарате, либо проведение процессов окисления, карбонизации и графитации в отдельных аппаратах. Каждый вариант имеет преимущества и недостатки. Учитывая различную продолжительность стадий, второй вариант следует считать более рациональным.

6.3. Принципы получения углеродного волокнистого материала из неволокнистого углеродсодержащего сырья

Получение углеродных волокнистых материалов возможно и из исходных волокон других типов, например, поливинилхлоридных, поливинилспиртовых, полиоксазольных, фенолформальдегидных, но они не имеют широкого промышленного применения из-за сложной технологии получения, низкого качества и высокой стоимости УВ из них.

6.3.1. Формование волокна

Особенностью получения УВМ из неволокнистого углеродсодержащего сырья является наличие в технологической схеме стадии формования исходного волокна. Это относится и к волокну на основе ПАН.

Процесс формования имеет следующие основные стадии:

- расплавление, растворение или пластификация полимера для перевода его в вязкотекучее состояние под действием температуры или растворителей;

– собственно формование, представляющее собой истечение струй полимера из тонких отверстий металлической пластинки (фильеры) и формирование твердой полимерной фазы в форме волокон, имеющих еще недостаточно упорядоченную и неравновесную структуру;

– ориентационное вытягивание волокна;

– термическую обработку полученных волокон, в результате которой волокно приобретает определенные структуру и свойства.

Обычно сочетают либо вторую и третью стадии формования, либо третью и четвертую стадии, так как эффективное проведение ориентационного вытягивания и термической обработки возможно только при достаточной молекулярной подвижности полимера. При ориентационном вытягивании волокна степень ориентации и механические свойства волокон возрастают до определенного предела, ограничиваемого величиной механического напряжения, приводящего к обрывам волокон в местах имеющихся дефектов.

Важнейшим условием протекания процесса формования является стабильность образования струй, которая зависит от чистоты расплава, его вязкости и однородности температурного и(или) концентрационного полей по площади фильеры. При низкой вязкости расплава возможен капиллярный распад струй под влиянием поверхностных сил, при очень большой вязкости – нарушение сплошности истечения с появлением разрывов струи. Эти нарушения существенно усугубляются под влиянием примесей и гелеобразных частиц, которые кроме того уменьшают прочность волокна. Флуктуации температуры и(или) концентрации приводят к нарушению однородности физико-механических свойств волокна и потере им структурированности, по этой причине ограничивается максимально допустимое число отверстий в фильерах.

Надмолекулярная структура волокна закладывается уже на стадии формования. Образование ориентированной надмолекулярной структуры в волокне происходит под влиянием продольного градиента скорости вытягивания волокна. Ориентация тем выше, чем больше величина фильерной вытяжки. Это объясняется тем, что поверхностный слой полимера в волокне отверждается раньше, чем внутренний и на него раньше начинают действовать силы растяжения, что приводит к появлению слоистой структуры. С увеличением скоростей формования и фильерных вытяжек гетерогенность структуры возрастает.

Технология формования волокна. Существует несколько методов формования; основными являются следующие:

- формование из расплава или пластифицирующего полимера с охлаждением струй ниже температуры затвердевания;
- формование из раствора:
- сухое формование из раствора с испарением растворителя и повышением концентрации полимера до перехода струй в твердообразное состояние;
- мокрое формование из раствора в среде осадителя, приводящее к изменению состава системы и затвердеванию струй;
- формование с фазовым распадом из раствора при охлаждении струй до перехода их в затвердевшее состояние.

Формование из расплава применяют при получении полиолефиновых (полиэтиленовых, полипропиленовых), полиамидных, полиэфирных, плавких сополимеров тетрафторэтилена и др. волокон. Формование из раствора применяют, когда температура разложения полимера близка к температуре плавления или ниже ее. Это справедливо для ацетатных, триацетатных, полиакрилонитрильных, поливинилхлоридных, поливинилспиртовых и др. нитей и волокон. В качестве растворителей используют ацетон, метилхлорид, ДМФА, ДМСО, воду и смеси ацетона и сероуглерода или бензола.

От метода формования зависит форма поперечного сечения. При формовании из расплава форма поперечного сечения волокна сохраняет профиль (обычно круглый) отверстия фильеры. При формовании из раствора форма поперечного сечения волокна может изменяться и зависит от скорости осаждения полимера и расслаивания его при удалении растворителя.

Получение и подготовка к формованию расплавов и растворов полимеров производятся периодическими и непрерывными методами. Часто после синтеза полимера отказываются от его промежуточного выделения, что более экономично.

При формовании из расплава используют два основных вида процессов. В полунепрерывном процессе гранулированный полимер расплавляют и дегазируют в шнековом экструдере. В непрерывном процессе расплав полимера после синтеза непрерывно дегазируется в тонком слое, фильтруется и подается на формование. Широко используется аэродинамическое формование: струи расплава, вытекающие из отверстий фильеры, растягиваются высокоскоростной

струей воздуха, охлаждаются, и образовавшиеся нити раскладываются на сетчатом транспортере в виде нетканого полотна. Вытягивание и термическую обработку нитей производят на крутильно-вытяжной машине. Заключительными стадиями являются авиважная обработка, при необходимости, резка волокон. Формование из расплава имеет существенные преимущества перед формованием из раствора: высокая скорость, санитарно-гигиеническая и экологическая безвредность. Недостаток такого формования – невозможность использования фильер с числом отверстий более 2000 из-за затруднений с обеспечением равномерности охлаждения формуемых волокон.

При формовании волокон из раствора сначала проводят либо периодическое растворение в реакторах с мешалками, либо непрерывное растворение в аппаратах с вращающимися роторами. Далее раствор полимера подвергают фильтрованию в аппаратах с намывным слоем или фильтр-прессах, дегазации в баках (в толстом слое), или непрерывно (в тонком слое), затем повторному фильтрованию (в фильтр-прессах или керамических пористых свечевых фильтрах) и направляют на формование. Однако процесс испарения растворителя в сухом методе формования лимитирует возможность использовать фильеры с числом отверстий более 500 и повышать скорости формования, что ограничивает производительность процесса. Процесс мокрого формования эффективен при получении жгутов и штапельных волокон в случае применения фильер с большим числом отверстий, что позволяет достигать высокой производительности оборудования, локализовать места газовых и жидких выбросов, существенно повысить их концентрацию и эффективность регенерации и снизить санитарно-гигиеническую вредность. Возможность использования высоких скоростей вытягивания волокна до 200 – 1000 м/мин делает метод формования из растворов с фазовым распадом при охлаждении перспективным при получении нитей и волокон на основе жесткоцепных полимеров типа ароматических полиамидов и полиэфиров.

Развитие процессов формования происходит по нескольким направлениям: увеличение единичной мощности оборудования, повышение скоростей формования, создание непрерывных и совмещенных процессов «формование – вытягивание – термообработка», автоматизация оборудования. Существенными для развития всех направлений является разработка технологических и аппаратных решений, обеспечивающих сохранение или повышение качества и рав-

номерности свойств получаемых волокон и нитей, разработка процессов максимальной регенерации химикатов, обезвреживания выбросов; снижение материало- и энергоемкости.

6.3.2. Поливинилспиртовое волокно

Непосредственно подвергнуть карбонизации поливинилспиртовое волокно (ПВС) для получения углеродного волокна не представляется возможным, так как при нагревании происходит плавление полимера. Поэтому необходимо полимер перевести в неплавкое состояние: это достигается либо путем предварительного окисления полимера ниже температуры фазового перехода, либо дегидратацией с последующим окислением. Полимер размягчается при температуре около 230 °С. При длительной обработке на воздухе дегидратация полимера происходит при температуре около 200 °С, т.е. ниже температуры размягчения. При окислительной дегидратации образуются межмолекулярные связи: помимо этого, из-за наличия системы сопряжения происходит структурирование полимера, благодаря чему сохраняется форма волокна в процессе карбонизации.

Процесс получения углеродного волокна включает три стадии:

- предварительную подготовку ПВС-волокна;
- карбонизацию;
- графитацию.

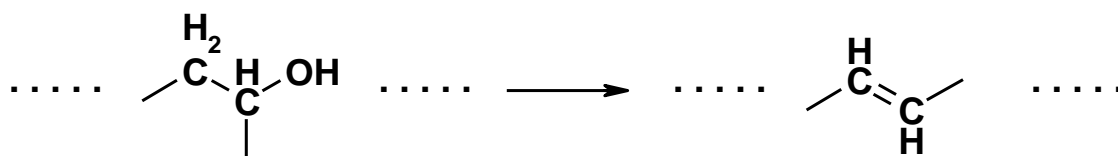
Предварительная подготовка волокна сводится к окислению или обработке волокна галогенидами. В процессе окисления из полимера частично удаляются водород и кислород и образуются межмолекулярные связи при незначительной деструкции основной цепи. Катализаторами окисления служат галогениды металлов. Условия окисления определяются толщиной элементарного волокна. Цвет волокна изменяется от белого до темно-коричневого.

Карбонизация окисленного материала осуществляется в токе азота при медленном подъеме температуры, примерно 50 °С/ч, с тем чтобы не нарушались межмолекулярные связи при 700 – 1000 °С.

Графитация проводится при температуре от 2000 – 2500 °С в течение двух часов.

В литературе приводится новый способ, позволяющий получить более прочное углеродное волокно. Особенность этого метода состоит в том, что вначале ПВС-волокно дегидратируется в среде HCl, затем окисляется и в дальней-

шем подвергается высокотемпературной обработке. При такой последовательности операций достигается высокая ориентация элементов структуры углеродного волокна и соответственно повышается его прочность по сравнению с волокном, полученным по ранее предложенному методу. По данным элементного анализа обработка в среде HCl сопровождается преимущественно дегидратацией ПВС-волокна:



Установлено, что в процессе дегидратации разрушается структура исходного волокна, но одновременно появляются новые элементы структуры с регулярным расположением плоскостей относительно оси волокна. На стадиях карбонизации и графитации при повышении температуры ориентация постепенно усиливается. В соответствии со структурно-химическими превращениями изменяются механические свойства волокна. При дегидратации и окислении прочность волокна снижается, но параллельно с ароматизацией углерода она начинает возрастать и особенно заметно в процессе карбонизации при 500 – 800 °С.

Углеродное волокно, получаемое на основе ПВС-волокна с предварительной дегидратацией в среде HCl, имеет прочность 90 кгс/м² и модуль Юнга без вытягивания 9·10³ кгс/м².

6.3.3. Получение углеродных волокон из пеков

Пек как исходное сырье для получения УВ выгодно отличается от полиакрилонитрильных и гидратцеллюлозных волокон высоким содержанием углерода и соответственно большим выходом готового волокна. В таблице приведены данные о содержании углерода и выходе волокна при получении УВ из различного сырья:

Однако применение пеков осложнено тем, что они являются полициклическими олигомерными соединениями, процесс формирования волокон из их расплава принципиально отличается от формирования волокон из расплавов полимеров и недостаточно изучен.

**Содержание углерода и выход волокна при получении УВ
из различного сырья**

Сырье	Содержание углерода в сырье, мас.%	Выход готового волокна, мас.%
ГЦВ	45	15–20
ПАН	68	40
Пек	94–95	85–90

В качестве исходных пеков используют как природные соединения – отходы нефтехимического производства (асфальты, битумы, кислые нефтяные гудроны) и каменноугольные пеки, так и пеки, например, полученные пиролизом поливинилхлорида, термообработкой тетрабензофеназина и пр.

Исходные пеки должны обладать способностью к образованию из расплава волокна, которое путем соответствующей обработки можно перевести в неплавкое и нерастворимое состояние. Пеки, полученные как отходы нефтехимических производств, не удовлетворяют этим требованиям, и перед формированием волокна требуется их специальная обработка для удаления низко- и высококипящих фракций и примесей. Это достигается двухстадийной перегонкой при нормальном давлении и в вакууме.

УВ на основе очищенных пеков обладают невысокими упругопрочностными показателями: прочность 0,5 – 1,3 ГПа, модуль упругости 30 – 80 ГПа. Принципиально существует возможность значительного повышения этих показателей с помощью вытяжки волокна при 2300 – 3000 °С. Полученное таким образом УВ имеет прочность до 3 ГПа и модуль упругости 500 – 600 ГПа. Однако этот способ малопримем с экономической и технологической точек зрения.

Практическое решение вопроса получения из пеков УВ с высокими упругопрочностными характеристиками связано со способностью расплава пеков при термообработке переходить в жидкокристаллическое (анизотропное) состояние с образованием упорядоченных участков структуры – так называемой мезофазы. При протягивании расплава мезофазного пека через фильеры происходит ориентация структурных элементов мезофазы вдоль оси получаемых нитей. Перед карбонизацией свежесформованное волокно обрабатывают жидкими или газообразными окислителями для придания ему неплавкости. Если в во-

локне содержится 85 мас.% мезофазы, оно непосредственно при формовании становится неплавким и приобретает способность к карбонизации. При нагреве до 2500 °С и выше образуются кристаллиты бóльших, чем у УВ из полиактилонитрила, размеров (до 100 нм) с графитовой структурой: межплоскостное расстояние в пакете уменьшается до 0,336 нм. УВ на основе мезофазных пеков характеризуются высокими значениями прочности и особенно модуля упругости.

Графитированное волокно представляет собой двухфазную систему, состоящую из кристаллической и аморфной частей углерода. Благодаря этому волокно характеризуется высокими механическими показателями и достаточной эластичностью. Точное содержание кристаллической фракции в графитированном волокне не установлено, но оно не превышает 30 мас.%.

При температуре выше 1800 °С из ароматических сеток образуются кристаллиты небольших размеров. До температуры 2500 °С межплоскостное расстояние уменьшается без укрупнения кристаллитов. Размер кристаллитов начинает заметно увеличиваться при температуре 2500 – 2800 °С. Ширина кристаллитов L_a увеличивается более заметно по сравнению с толщиной L_c .

Волокнам из пека свойственна структура, приближающаяся к стеклоуглероду. Нефтяные и каменноугольные пеки являются перспективным сырьем для получения УВ в сравнении с полиакрилонитрилом и вискозой, так как характеризуются доступностью и дешевизной, высоким содержанием углерода и высоким выходом карбонизованного остатка (до 85%), а мезофазные пеки обладают способностью к графитации.

6.3.4. Получение углеродных волокон из фенольных смол

Фенольные смолы также относятся к перспективным источникам сырья для производства углеродных волокнистых материалов вследствие доступности, большого выхода углеродного остатка и достаточно высоких механических свойств УВ. По выходу углеродного остатка фенольные смолы превосходят все другие полимеры, применяемые для получения УВ.

Для фенольных смол (применяемых в виде порошка) наблюдаются равномерные потери массы в широкой области температур. Подобное явление обусловлено тем, что на каждой стадии термического распада образуются промежуточные продукты с возрастающей термостойкостью, поэтому происходит своеобразная их самотермостабилизация. С этим, видимо, связан высокий вы-

ход углеродного остатка – около 60 % от массы исходной смолы. Из трех стадий переработки фенольных полимеров в УВ наиболее сложной является получение исходного волокна. Его карбонизация и графитация проводятся по известным режимам, измененным в соответствии с особенностями термического распада полимера. Свойства УВ также в основном закладываются на стадии получения волокна из фенольных полимеров.

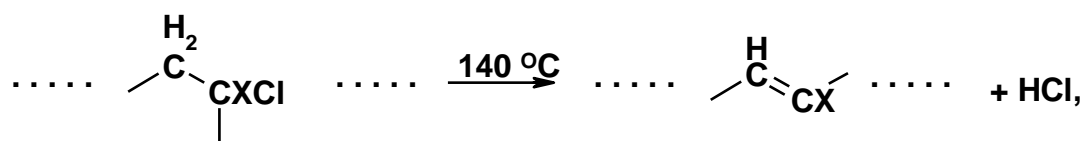
6.3.5. Получение углеродных волокон из волокна саран

Сырьем для получения волокна служит сополимер винилиденхлорида и винилхлорида молярного состава 83:17. Волокно формируется из расплава на микростенде и затем подвергается четырехкратному вытягиванию. Процесс получения сарана состоит из трех стадий:

- окислительного дегидрохлорирования;
- карбонизации;
- графитации.

Предварительная термическая обработка при 140 °С волокна саран на воздухе проводится до выделения 50 % HCl (от теоретич.), на что затрачивается около 5 сут. Для сохранения постоянной длины волокно обрабатывается под натяжением. Далее температура повышается до 180 °С, и при этой температуре волокно выдерживается в течение 12 ч. За это время степень разложения полимера (отщепление HCl) достигает 70 %.

На первой стадии термической обработки отщепляется HCl с образованием диеновых связей:



где X – атом водорода или хлора.

В процессе карбонизации наблюдается дальнейшее отщепление HCl с наращиванием сопряженных систем. Карбонизованное углеродное волокно по типу структуры относится к стеклоуглероду.

По сравнению с другими углеродными волокнами углеродное волокно, полученное из волокна саран, характеризуется низкими механическими показателями. Вместе с тем высокая пористость является специфическим свойством этого волокна и может предопределить особые области его применения.

Следует сказать, что для волокон из полимеров, плавящихся или размягчающихся при повышенной температуре, обязательно предварительное окисление волокна для превращения его в неплавкое состояние, после чего волокно можно подвергнуть карбонизации. Под влиянием кислорода воздуха происходит частичная окислительная деструкция и структурирование, кроме того, присоединенный кислород облегчает дегидрирование полимера в процессе карбонизации. Окисление – наиболее ответственная и сложная операция, определяющая свойства конечного продукта, – проводится при температуре ниже температуры плавления полимера. Для каждого полимера существует оптимальное содержание химически связанного кислорода. При недостатке кислорода волокно в процессе карбонизации претерпевает глубокую деструкцию, в результате чего снижается выход углерода и получается формонеустойчивый материал. По мере увеличения присоединенного кислорода до определенного предела возрастают прочность и модуль Юнга углеродного волокна. При избытке кислорода снижается выход углерода и получается хрупкое углеродное волокно.

7. ТЕХНОЛОГИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВОЛОКНИСТЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Ракетная техника, космонавтика, авиастроение, ядерная энергетика, химическое машиностроение, автотранспорт, судостроение, электроника и многие другие отрасли промышленности нуждаются в материалах, обладающих высокой прочностью, жаростойкостью, жаропрочностью и термостойкостью (хорошим сопротивлением распространению трещин), малой плотностью, регулируемые в широких пределах показателями тепло- и электропроводности, специальными оптическими и магнитными характеристиками и др. Многие из существующих промышленных материалов уже не могут удовлетворить эти запросы.

Материал с комплексом таких характеристик можно получить лишь на основе композиций. Композиционные материалы (КМ) – это материалы, состоящие из двух или более компонентов (армирующих составляющих и связующей их матрицы) и обладающие специфическими свойствами, отличными от суммарных свойств этих компонентов.

Если один из компонентов КМ непрерывен во всем объеме, а другой является прерывистым, разъединенным в объеме композиции, то первый компонент называют матрицей, а второй – арматурой или армирующим элементом. Армирующие компоненты могут представлять собой различные волокна, порошки, микросферы, кристаллы и «усы» из органических, неорганических, металлических материалов или керамики. В качестве матрицы часто используются синтетические высокомолекулярные вещества различного химического состава.

Первым создателем композиционных материалов была сама природа. Например, древесина – это композиция, состоящая из пучков высокопрочных целлюлозных волокон трубчатого сечения, связанных между собой матрицей из органического вещества (лигнина), придающего древесине поперечную жесткость.

Компоненты композитов не должны растворяться или иным способом поглощать друг друга. Они должны обладать хорошей адгезией и быть взаимно совместимы. Свойства КМ нельзя определить только по свойствам компонентов, без учета их взаимодействия. Каждая составляющая несет определенную функцию и вносит свой вклад в свойства композита.

Классификация композиционных материалов основана не только на свойствах компонентов композита, но и включает в себя методы его получения. Примерная классификация приведена на рис. 7.1. В данном пособии основное внимание будет уделено полимерным матричным волокнистым композиционным материалам, что обусловлено формой углеродных волокон.

Все композиционные материалы делятся на изотропные и анизотропные. К изотропным относятся материалы, имеющие одинаковые свойства во всех направлениях, а к анизотропным – разные.

Упрочняющие элементы могут иметь примерно равноосновную форму или быть короткими (дискретными) частицами игольчатой формы, хаотично ориентированными в пространстве. В качестве таких частиц обычно используют отрезки волокон или «усы». При этом КМ получают квазиизотропными, т.е. анизотропными в микрообъемах, но изотропными в объеме всего изделия.

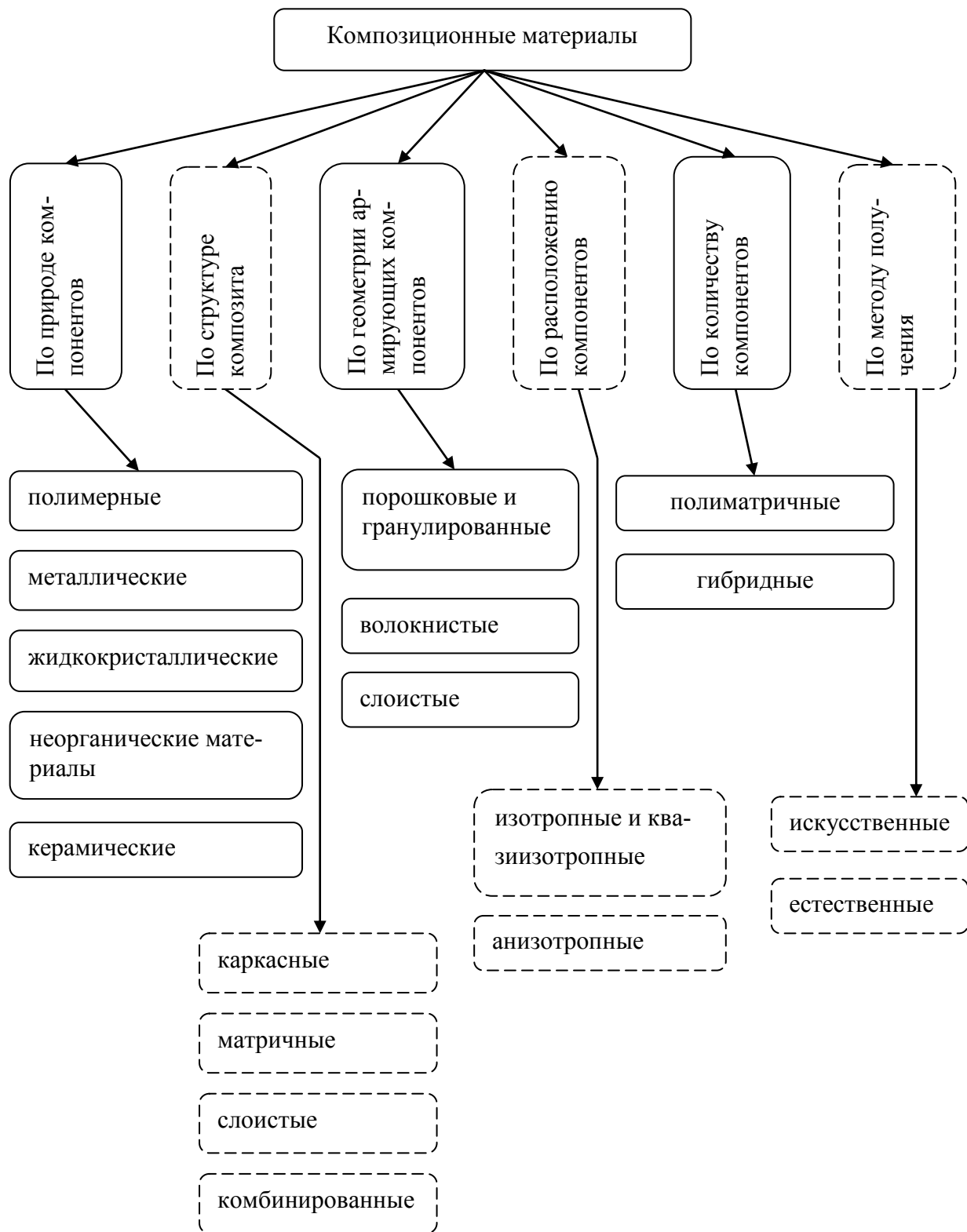


Рис. 7.1. Классификация композиционных материалов

К анизотропным КМ относят материалы, волокна которых ориентированы в определенных направлениях – однонаправленные, слоистые и трехмерноармированные. Изображения анизотропных КМ даны на рис. 7.2 и 7.3.

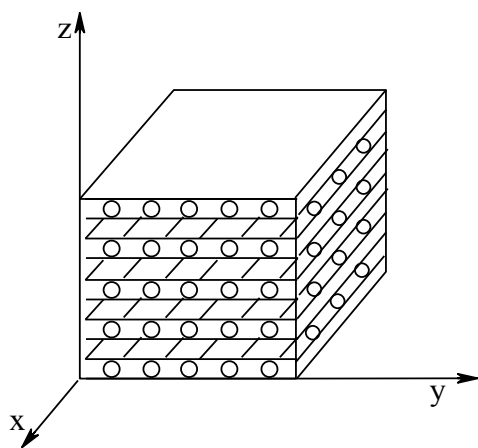


Рис. 7.2. Схематическое изображение структуры КМ с продольно-поперечной укладкой волокон

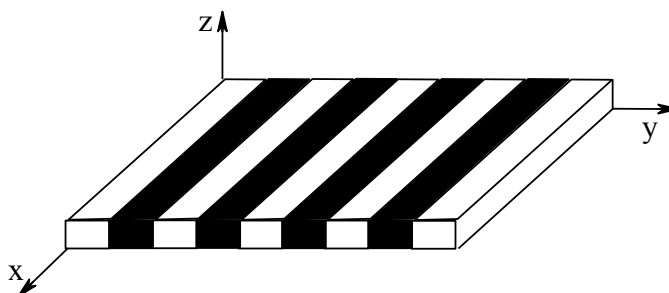


Рис. 7.3. Схематическое изображение структуры однонаправленного КМ: черные области — волокна; белые — матрица

Технологическая анизотропия возникает при пластической деформации изотропных материалов (металлов). Физическая анизотропия свойственна кристаллам в связи с особенностями строения их кристаллической решетки.

В технике обычно используют анизотропные КМ с определенной симметрией свойств.

Армирующие наполнители композиционных материалов. Рассмотрим требования, предъявляемые к армирующим наполнителям, в данном случае, к волокнам.

Нитевидная форма армирующих элементов имеет как положительные, так и отрицательные стороны. Преимущество волокон состоит в высокой прочности и возможности создать упрочнение только в том направлении, в котором это требуется конструктивно. Недостаток такой формы заключается в том, что волокна способны передавать нагрузку только в направлении своей оси, тогда как в перпендикулярном направлении упрочнения нет, а в некоторых случаях может проявиться даже разупрочнение.

Волокна, используемые в качестве армирующих наполнителей, должны иметь следующие свойства: высокую температуру плавления, малую плотность, высокую прочность во всем интервале рабочих температур, отсутствие токсичности при изготовлении и эксплуатации.

В основном применяют три вида наполнителей: *нитевидные кристаллы, металлическую проволоку и неорганические поликристаллические волокна.*

Нитевидные кристаллы («усы») рассматривают как перспективный материал для армирования матриц из металлов, полимеров и керамики. Сверхвысокая прочность в широком диапазоне температур при малой плотности, химическая инертность по отношению ко многим матричным материалам, высокая жаростойкость и коррозионная стойкость нитевидных кристаллов оксидов алюминия и магния, карбида кремния делают их незаменимыми армирующими элементами. К сожалению, пока на пути их практического применения стоит много трудностей. Предстоит решить проблемы получения их в промышленном масштабе, отбора годных «усов», ориентации их в матрице, методов формирования композиций с «усами».

Металлическая проволока из стали, вольфрама, молибдена и других металлов менее перспективна, чем «усы» из-за большой плотности и меньшей прочности. Однако она имеет сравнительно невысокую стоимость и ее широко используют в качестве арматуры, особенно для композиционных материалов на металлической основе.

Поликристаллические неорганические волокна получают в больших количествах. Недостаток этих волокон – очень высокая чувствительность к механическим повреждениям. Малая плотность, высокая прочность и химическая стойкость углеродных, борных, стеклянных, карбидокремниевых, кварцевых и других волокон позволяют широко использовать их для армирования пластмасс.

Углеродные волокна относят к числу наиболее перспективных армирующих элементов. Они обладают низкой плотностью ($1430 - 1830 \text{ кг/м}^3$), высокими прочностью (3,5 ГПа) и модулем упругости (250 – 400 ГПа).

Обычно углеродные волокна разделяют на два основных типа: волокна высокой прочности и волокна высокой упругости. В производстве, главным образом, изготавливают волокна высокой прочности. Прочность этих волокон на начальной стадии разработок составляла 2,5 ГПа. За счет усовершенствования технологии (предварительной обработки, придания волокнам огнестойкости, карбонизации и завершающей обработки) прочность была повышена, например, для обычного материала до 3,5 ГПа.

Проведенные исследования показали, что с увеличением прочности волокон прочность композиционного материала, как правило, возрастает линейно.

Обычно углеродные волокна высокой прочности получают при температуре карбонизации 1000 – 1500 °С, они имеют модуль упругости 2250 – 2350 Н/мм². При 2000 – 3000°С за счет процесса графитации могут быть получены волокна с более высоким модулем упругости.

До недавнего времени углеродные волокна и ткани из них применялись для изготовления теплозащитных материалов. Однако усовершенствованная технология получения тонких волокон, сочетающих высокую прочность и жесткость с другими специальными свойствами (термостойкость, электропроводность и др.) позволила создать армированные угольными волокнами металлы и пластики, отличающиеся малой жесткостью и высокой прочностью. Такие композиции все больше применяются в космической, ракетной и авиационной технике. Чаще всего применяют углеродные волокна из вискозы и полиакрилонитрила.

В зависимости от содержания углерода углеродные волокна делят на три группы:

- карбонизованные (не более 95 мас. % С);
- угольные (91 – 98 мас. % С);
- графитовые (более 98 мас. % С).

Жесткое углеродное волокно получается, если технологический процесс построен так, что максимальное количество базисных слоев располагается параллельно оси волокна. Чтобы повысить прочность углеродных волокон, следует уменьшить размер кристаллитов, имеющих более совершенное строение. В качестве технологических приемов, придающих углеродным волокнам дополнительную жесткость и прочность, используют легирование их бором с помощью диффузии из газовой фазы, облучение волокон нейтронами в атомном реакторе, введение в них перед пиролизом буры, а также вытягивание в процессах окисления и графитации.

Если в тонких волокнах есть микродефекты, вызывающие локальные концентрации напряжений, то прочность углеродных волокон уменьшается. Дефектность волокон обуславливает линейную зависимость их прочности от длины: с увеличением длины значительно снижается прочность и несколько увеличивается модуль упругости. По уровню механических свойств углеродные волокна делятся на три группы: низкие, средние, высокие (табл. 7.1)

Механические свойства углеродных волокон

Группа	Плотность γ , г/см ³	Прочность σ , ГПа	Модуль упругости E, ГПа
Низкие	18	14	42
Средние	18	14	175
Высокие	18	25	420

К недостаткам углеродных волокон можно отнести их склонность к окислению на воздухе, химическую активность при взаимодействии с металлическими матрицами, относительно слабую адгезию к полимерным матрицам.

Обработка поверхности волокон является важным процессом с точки зрения повышения их адгезии с матрицей. Обычно осуществляют обработку поверхности углеродных волокон окислением их в газовой фазе.

Влияют на характеристики углеродных волокон присутствие в них металлов и других неорганических веществ. В частности, содержание щелочных металлов типа натрия и калия оказывает отрицательное влияние на устойчивость к окислению при нагревании, а фосфор и бор оказывают положительное влияние.

Матрица композиционных материалов. Не менее важную роль в армированных композициях играет матрица, которая придает изделию форму и делает материал монолитным. Объединяя в единое целое многочисленные волокна, матрица должна позволять композиции воспринимать различного рода внешние нагрузки – растяжение, сжатие, изгиб, сдвиг и др. В то же время она принимает участие в создании несущей способности композиции, обеспечивая передачу усилий на волокна. За счет пластичности матрицы усилия от разрушенных или дискретных (коротких) волокон передаются соседним волокнам, а концентрация напряжений вблизи различного рода дефектов уменьшается. Матрице отводится и роль защитного покрытия, предохраняющего волокна от механических повреждений и окисления. Кроме того, матрица должна обеспечивать прочность и жесткость системы при действии растягивающей или сжимающей нагрузки в направлении, перпендикулярном к армирующим элементам. Если растягивающая нагрузка направлена по оси параллельных между собой волокон, то для получения эффекта упрочнения предельное относительное удлинение матрицы как минимум должно быть равно относительному удлинению

нию волокон. Если же нагрузка перпендикулярна к оси волокон, то этого оказывается недостаточно. В этом случае нагрузка на волокна передается только через матрицу и чем больше концентрация волокон и отношение модулей упругости материалов волокна и матрицы, тем больше должна быть предельная деформация матрицы. Оценочные работы, произведенные на упругих моделях, показывают, что для обеспечения монолитности КМ при поперечном нагружении нужны матрицы, относительное удлинение которых в несколько раз превышает среднюю деформацию волокон.

Стремление получить максимальную прочность композиции вызывает тенденцию повышения объемной доли волокон. Однако если относительное удлинение матрицы мало, то в случае больших значений этой доли монолитность КМ может нарушиться даже при небольших нагрузках: появятся расслоения, трещины. Оказалось, что чем пластичнее матрица, тем меньше допускается толщина прослойки матрицы между волокнами и тем больше волокон может быть введено в КМ.

В зависимости от материала матрицы все КМ можно разбить на три группы:

- композиции с металлической матрицей – металлические композиционные материалы (МКМ),
- с полимерной – полимерные композиционные материалы (ПКМ)
- с керамической – керамические композиционные материалы (ККМ).

Полимерные КМ обычно называют по материалу армирующих волокон: армированные стеклянными волокнами называются стеклопластиковыми (стекловолокнистыми), металлическими – металлопластиковыми (металловолокнистыми), органическими – органопластиковыми (органоволокнистыми), борными – боропластиковыми (бороволокнистыми), углеродными – углепластиковыми (углеволокнистыми) и т.п.

В отношении металлических и керамических КМ пока нет четко установленных правил присвоения названий. Чаще других вначале пишут материал матрицы, затем – материал волокна. Например, обозначение «медь-вольфрам» (Cu-W) относится к КМ с медной матрицей и вольфрамовыми волокнами. Но в литературе иногда вначале указывают материал волокна, а затем – матрицы. В качестве металлической матрицы в МКМ используются материалы на основе сплавов Al, Mg, Cu, Ti, Ni, Cr, армированных борными, углеродными или кар-

бидкремниевыми волокнами, а также стальной, молибденовой или вольфрамовой проволокой. Получают такие композиты пропитыванием пучков волокон расплавами металлов или электроосаждением.

Композиционные материалы на основе керамики армируют углеродными, металлическими, карбидкремниевыми и другими жаростойкими волокнами. Армирование непрерывными волокнами SiC позволяет получать композиционные материалы, характеризующиеся повышенной вязкостью (табл. 7.2), прочностью на изгиб и высокой стойкостью к окислению при высоких температурах. Однако армирование керамики волокнами не всегда приводит к значительному повышению ее прочностных свойств из-за отсутствия эластичного состояния материала при высоком значении его модуля упругости, а также из-за различных коэффициентов матрицы и наполнителя. Получают керамические композиты методом шликерного литья – волокна заливают суспензией матричного материала, после сушки материал подвергают термической обработке для спекания матрицы.

Таблица 7.2

Свойства некоторых композиционных материалов

Матрица	Армирующий наполнитель	Плотность, г/см ³	Прочность на сжатие, ГПа	Модуль упругости, ГПа
Полимерные				
Эпоксидная	Стекловолоконное	1,9 – 2,2	1,2 – 2,5	50 – 68
	Органическое (арамидное) волокно	1,3 – 1,4	1,7 – 2,5	75 – 90
	Углеродное волокно	1,4 – 1,5	0,8 – 1,5	120 – 220
	Борное волокно	2,0 – 2,1	1,0 – 1,7	220

Окончание табл. 7.2

Матрица	Армирующий наполнитель	Плотность, г/см ³	Прочность на сжатие, ГПа	Модуль упругости, ГПа
Металлические				
Алюминиевая	Борное волокно	2,6	1,0 – 1,5	220 – 250
	Углеродное волокно	2,3	0,8 – 1,0	200 – 220
Магниева	Борное волокно	2,0	0,7 – 1,0	200 – 220
	Углеродное волокно	1,8	0,6 – 0,8	180 – 220
Никелевая	Вольфрамовая проволока	12,5	0,8	265
	Молибденовая проволока	9,3	0,7	235
Углеродные				
Углеродная	Углеродное волокно	1,5 – 1,8	0,35 – 1,0*	120 – 220
Керамические				
Керамическая	Волокно SiC	3,2	0,48*	

* прочность на изгибе

При использовании углеродных, стеклянных, арамидных и борных волокон, содержащихся в материале в количестве 50 – 70 %, созданы композиции (табл. 7.2) с удельной прочностью и удельным модулем упругости в 2 – 5 раз большими, чем у обычных конструкционных материалов и сплавов. Кроме того, волокнистые композиционные материалы превосходят металлы и сплавы по усталостной прочности, термостойкости, виброустойчивости, шумопоглощению, ударной вязкости и др. свойствам. Так, армирование сплавов Al волокна-

ми бора значительно улучшает их механические характеристики и позволяет повысить температуру эксплуатации сплава с 250 – 300 до 450 – 500 °С.

7.1. Полимерные композиционные материалы

Полимерные композиционные материалы получили наибольшее распространение по сравнению с другими благодаря простоте изготовления, технологичности, дешевизне, низкой плотности. Основной их недостаток – ограниченный температурный интервал эксплуатации. Современные полимерные связующие (матрицы) могут обеспечить работоспособность изделий до температур, не превышающих 300 – 400 °С.

В качестве связующего в армированных пластиках применяют синтетические смолы (эпоксидные, фенолформальдегидные, полиэфирные), кремнийорганические полимеры, полиамиды, полиимиды, полисульфоны, фторопласты и др.

Наполнителями служат неорганические и органические волокнистые материалы, используемые в виде монокристаллов, комплексных нитей, коротких (дискретных) волокон, жгутов, тканей, войлоков, нитевидных монокристаллов.

7.1.1. Связующее в полимерных композиционных материалах

По поведению при нагреве и охлаждении полимерные связующие принято разделять на термопластичные и терморезистивные.

Свойства термопластичных полимерных связующих позволяют получать изделия из них литьем под давлением, экструзией, напылением и широко использовать при их изготовлении автоматизированное оборудование. Макромолекулы термопластичных полимеров имеют линейное строение и получаются из мономеров, имеющих по две функциональные группы, которые присоединяются друг к другу прочными ковалентными связями. Между собой макромолекулярные цепи связаны слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Наиболее распространены термопластичные полимеры на основе полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида, полистирола, фторопласта, полиамидов, полиимидов и полиуретанов.

Терморезистивные олигомеры под действием тепла, отвердителей, катализаторов переходят в твердое состояние (отверждаются). Этот процесс необратим. Олигомеры легко растворяются в некоторых растворителях (спирте, ацетоне и др.), но после отверждения уже не растворимы. Терморезистивные смолы

получают из мономеров, имеющих более двух функциональных групп. В процессе отверждения мономеры растут в трех направлениях, образуя макромолекулы сетчатого строения, все структурные элементы которых соединены друг с другом прочными ковалентными связями. Наиболее широко в производстве конструкционных ПКМ применяют эпоксидные, полиэфирные, фенольные, кремнийорганические и полиимидные смолы.

Основной компонент полимерного связующего – смола. От ее природы, реакционной способности, молекулярной массы и строения молекул зависят температура размягчения, растворимость, вязкость и конечные свойства связующего. Кроме смолы, в состав связующего могут входить: катализаторы или инициаторы, которые вводят в смолы в небольших количествах и способствуют их отверждению; пластификаторы, придающие полимеру запас пластичности и упругости; красители, которые окрашивают материал в нужный цвет; стабилизаторы, предотвращающие распад полимеров под действием светового излучения и повышенных температур.

Основные преимущества термореактивных полимеров по сравнению с термопластичными – более широкие возможности регулирования вязкости, смачивающей и пропитывающей способности связующего. Недостатки термопластичных полимеров обусловлены экзотермическими эффектами, объемными усадками и выделением летучих веществ при отверждении и связанными с этим дефектностью и нестабильностью формы изделий и их хрупкостью. Процессы формования изделий из термореактивных полимеров обычно более длительны и трудоемки, чем из термопластичных. На предельных стадиях отверждения термореактивные полимеры не способны к повторному формованию и сварке. В качестве связующих для конструкционных ПКМ, работающих под нагрузками, в подавляющем большинстве случаев используют термореактивные смолы.

Эпоксидные смолы составляют 90 % смол, используемых в качестве связующих для новых ПКМ. Отверждение эпоксидных смол в зависимости от типа отвердителя и его количества можно производить как при комнатной, так и при повышенной температуре. В первом случае говорят о смолах холодного отверждения, во втором – о смолах горячего отверждения.

Эпоксидные смолы отличаются универсальностью свойств. Они обладают малой усадкой, хорошей адгезией к различным наполнителям, высокими

механическими свойствами, низким влагопоглощением, допускают переработку при комнатной температуре и варьирование в широких пределах длительности и температуры отверждения. В них можно добавлять растворители, модификаторы и пластификаторы, чтобы изменить вязкость неотвержденного полимера, химическую стойкость и пластичность. При их термообработке отсутствуют выделения летучих продуктов реакции. Они несколько дороже полиэфирных и фенольных смол, но это компенсируется их лучшими технологическими и эксплуатационными качествами.

Обычно КМ на базе эпоксидных смол используют до 150 °С. В последние годы разработаны новые, более термостойкие эпоксидные смолы, которые позволяют применять их в ПКМ, работающих при 200 °С и выше.

Очень важным с технологической точки зрения качеством эпоксидных смол является их способность длительное время находиться в полуотвержденном состоянии, что дает возможность изготавливать на их основе предварительно пропитанные и частично отвержденные ткани, ленты и жгуты («препреги»), а затем получать изделия.

Полиэфирные смолы – это продукты поликонденсации ненасыщенных дикарбоновых кислот (в основном, малеиновой и метакриловой) с многоатомными или ненасыщенными спиртами (диэтиленгликолем, триэтиленгликолем и др.). В результате полимеризации образуется твердый нерастворимый полимер трехмерной структуры. Полиэфирные связующие были разработаны намного раньше, чем эпоксидные, и первые конструкционные КМ изготовлены на их основе.

Основные достоинства полиэфирных связующих – их низкая стоимость и простота обращения. Но они менее прочны, обладают худшей адгезией к большинству волокон, более хрупки, дают большую усадку при отверждении и имеют меньшую жизнеспособность по сравнению с эпоксидными смолами.

Фенольные смолы получают поликонденсацией фенолов (гидроксibenзола, крезол, резорцина и т.п.) с альдегидами (фурфурол, формальдегид и др.). Эти смолы темного цвета и обладают повышенной по сравнению с рассмотренными ранее связующими высокотемпературной стойкостью.

При отверждении фенольные смолы проходят три стадии:

– образование резюла – продукта начальной конденсации, не имеющего поперечных связей и способного растворяться в спирте, ацетоне и других растворителях;

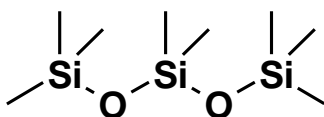
– образование резитола – продукта, в котором началось образование поперечных связей. Резитол ведет себя, как термопластичная смола – он размягчается при нагреве и становится твердым и хрупким при комнатной температуре;

– получение резита – полностью отвержденного термореактивного (нерастворимого и неплавящегося) продукта.

В резитольной стадии, когда большая часть летучих веществ уже удалена, из фенольных смол изготавливают препреги. Сами по себе фенольные смолы очень хрупки.

К недостаткам их следует отнести токсичность и необходимость применять при отверждении высокие давления. КМ на базе фенольных смол – это материалы, предназначенные для работы при высоких температурах, так как способны выдерживать в течение длительного времени температуры до 315 °С, а кратковременно – выше 3000 °С.

Кремнийорганические, или силиконовые смолы представляют собой синтетические соединения, содержащие наряду с органическими группами кремний и кислород, которые входят в основную цепь в виде звеньев



КМ на их основе сохраняют свойства при температуре выше 260 °С, отличаются коррозионной стойкостью, дуго- и искростойкостью, повышенной теплопроводностью. Однако при комнатной температуре свойства КМ на основе силиконовых смол ниже, чем на основе эпоксидных, полиэфирных и фенольных смол. Кроме того, они более дороги. На основе кремнийорганических смол получают КМ, которые используются в конструкциях обтекателей двигателей самолетов, ракет и других изделий, работающих при высоких температурах.

Полиимидные смолы отличаются высокими показателями тепло- и термостойкости, радиационной стойкости. КМ на их основе способны длительное время работать при температурах выше 300 °С. На конечной стадии образова-

ния полиимидные смолы теряют пластичность и растворимость и превращаются в полициклические сетчатые полимеры. С ними связаны перспективы создания высокотемпературных КМ. Недостатки существующих полиимидных смол – необходимость использовать высокие температуры и давления при их отверждении.

7.1.2. Наполнители в полимерных композиционных материалах

В зависимости от природы наполнителя различают следующие виды армированных пластиков: стеклопластики (наполнитель – стеклянное волокно), боропластики (борное волокно), асбопластики (асбестовое волокно), углепластики (углеродное волокно), древесные слоистые пластики (древесный шпон) и др. Армированные пластики с наполнителями в виде коротких волокон называют волокнитами, в виде тканей – текстолитами, в виде бумаги – гетинаксами. По характеру ориентации волокон различают однонаправленно, перекрестно и пространственно армированные пластики.

Волокнистый наполнитель, воспринимая напряжения, которые возникают при деформации материала, определяет его прочность, жесткость и деформируемость (см. табл.7.3). Связующее, заполняющее межволоконное пространство, придает армированным пластикам монолитность, передает напряжения отдельным волокнам и воспринимает напряжения, действующие в направлениях, отличающихся от направления ориентации волокон. Монолитность армированных пластиков повышается при использовании наполнителя, подвергнутого предварительной обработке, например, травлению.

Анизотропию свойств армированных пластиков, обусловленную существенными различиями в прочностных и деформационных характеристиках наполнителя и связующего, регулируют, изменяя содержание волокон и их взаимное расположение в материале. Расширение диапазона регулирования достигается созданием «гибридных» армированных пластиков (содержащих волокна различной природы, например, борные и стеклянные), а также введением нитевидных монокристаллов в межволоконное пространство. Наиболее высокими прочностью, жесткостью, анизотропией свойств характеризуются однонаправленно ориентированные армированные пластики на основе стеклянных, углеродных, борных и арамидных волокон.

Свойства некоторых армированных пластиков

Показатель	Однонаправлено ориентированные					
	стеклопластики	углепластики	органо-пластики	стекло-текстолит	углеволокнит	дельта древесины на листовая
Плотность, г/см ³	1,9 – 2,1	1,4 – 1,5	1,3 – 1,4	1,6 – 1,8	1,4 – 1,5	1,2 – 1,4
Прочность, МПа:						
при растяжении	1200 – 2500	800 – 1500	1500 – 2500	400 – 800	60 – 100	150 – 300
при сжатии	800 – 1200	600 – 1400	200 – 300	300 – 600	150 – 200	100 – 200
Модуль упругости, ГПа	50 – 68	120 – 200	50 – 65	20 – 40	45 – 60	20
Ударная вязкость, кДж/м ²	200 – 300	60 – 90	250 – 350	100 – 200	80	25 – 80
Температурный коэффициент линейного расширения, $\alpha \cdot 10^6$ град ⁻¹	2 – 5	0,2 – 1	2 – 10	3 – 11	0	430
Диэлектрическая проницаемость	4 – 6	–	4 – 6	3 – 6	–	6 – 10

В целом армированные пластики – конструкционные, электроизоляционные, теплозащитные, коррозионностойкие материалы, широко используемые в химическом машиностроении, автомобиле-, авиа- и станкостроении, в косми-

ческой технике, строительстве, в производстве изделий медицинского назначения и массового потребления.

Углепластики с низкомодульными волокнами в качестве конструкционных не используют. Из них изготавливают токопроводящие, теплозащитные и антифрикционные материалы.

Конструкционные углепластики содержат в качестве наполнителя высокомодульные ($E = 342 - 540$ ГПа) и высокопрочные ($\sigma_{ez} = 2,5$ ГПа) углеродные волокна. Для конструкционных углепластиков характерны низкие плотность и коэффициент линейного расширения и высокие модуль упругости, прочность, термостойкость, тепло- и электропроводность.

Свойства углепластиков определяются материалом связующего, свойствами, концентрацией и ориентацией волокон. Углепластики на основе эпоксидных смол имеют высокие характеристики прочности при температурах ниже $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (табл. 7.4). Эти ПКМ чаще всего изготавливают из препрегов, выпускаемых в виде лент различной ширины. Прочность при растяжении и изгибе для однонаправленных углепластиков может составлять $1000 - 1600$ МПа и более, а модуль упругости $(1 - 2,5) \cdot 10^5$ МПа и более. По удельной прочности и жесткости углепластики оставляют далеко позади стеклопластики, сталь, алюминиевые и титановые сплавы.

Таблица 7.4

Свойства высокомодульных и высокопрочных эпоксидных углепластиков

Показатели	Эпоксидные углепластики	
	высокомо- дульные	высоко- прочные
Плотность, кг/м^3	1500	1500
Прочность, МПа, при сжатии растяжении и изгибе межслойном сдвиге	1000	1500
	80	90
	5	8
Модуль упругости при растяжении и изгибе, ГПа	180	110
Усталостная прочность при изгибе на базе 10^7 циклов, ГПа	—	0,8

В углепластиках, предназначенных для длительной работы при температурах до $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, используют фенольные, до $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ – кремнийорганические и до $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ – полиимидные связующие. Разрабатываются связующие с рабочими

температурами до 420 °С. Еще более выраженным, чем у стеклопластиков, недостатком углепластиков является низкая прочность при межслоевом сдвиге. Это связано со слабой адгезией полимеров к углеродным волокнам. Чтобы повысить адгезию, используют несколько способов: травление поверхности волокон окислителями (например, азотной кислотой), выжигание замасливателя; аппретирование – предварительное покрытие волокон тонким слоем смачивающего их мономера; вискеризацию – выращивание «усов» (ворса) на углеродных волокнах. Углепластики, в которых кроме ориентированных непрерывных волокон в качестве наполнителя используются усы, называют вискеризованными, или ворсеризованными.

Анизотропия свойств у углепластиков выражена еще более резко, чем у стеклопластиков. Связано это с тем, что отношение модулей упругости наполнителя и связующего у углепластиков (100 и более) существенно выше, чем у стеклопластиков (20 – 30). Кроме того, для углепластиков характерно наличие разницы между упругими свойствами самих волокон в направлении вдоль оси и перпендикулярно к ней, что приводит к дополнительной анизотропии. Обычно в конструкциях нужна меньшая анизотропия механических характеристик. В этом случае используют перекрестно армированные материалы. Меняя объемное содержание волокон и текстуру ПКМ, можно изменять свойства композиций в очень широких пределах.

Углепластики отличает высокое сопротивление усталостным нагрузкам. По величине предела выносливости на единицу массы углепластики значительно превосходят стеклопластики и металлы. Одна из причин этого – меньшая (чем, например у стеклопластиков) деформация при одинаковом уровне напряжений, снижающая растрескивание полимерной матрицы. Кроме того, высокая теплопроводность углеродных волокон способствует рассеиванию энергии колебаний, что снижает саморазогрев материала за счет сил внутреннего трения.

Ценное свойство углепластиков – их высокая демпфирующая способность и вибропрочность. По этим показателям углепластики превосходят металлы и некоторые другие конструкционные материалы. Регулировать демпфирующую способность можно, изменяя угол между направлениями армирования и приложения нагрузки.

Из углепластиков изготавливают конструкции, работающие на устойчивость под воздействием внешнего изгибающего момента, давления или осевого

сжатия: лопасти несущего винта вертолетов, корпуса компрессоров и вентиляторов, вентиляторные лопатки, диски статора и ротора компрессора низкого давления авиационных двигателей. Применение в этих узлах углепластиков взамен металлов позволяет на 15 – 20 % снизить массу двигателя. В космической технике углепластики применяют для панелей солнечных батарей, баллонов высокого давления, теплозащитных покрытий.

Коэффициент линейного расширения высокомодульных однонаправленных углепластиков в продольном направлении близок к нулю, а в интервале 120 – 200 °С даже отрицателен ($-0,5 \cdot 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$). Поэтому размеры изделий из углепластиков при нагреве и охлаждении изменяются очень мало.

Углепластики обладают довольно высокой электропроводностью, что позволяет применять их как антистатические и электрообогревающие материалы. С увеличением содержания УВ в ПКМ до определенной объемной доли (40 – 70 %) в зависимости от типа полимеров и УВ, текстильной формы УВ наблюдается повышение прочности и модуля упругости. Затем эти показатели начинают ухудшаться вследствие недостаточного количества полимера, необходимого для получения монолитного композита и разрушения хрупких УВ на стадии формирования при высокой степени уплотнения. Максимальное содержание УВ в ПКМ ограничивается также плохой смачиваемостью УВ связующим.

В некоторых случаях применение в качестве наполнителя только углеродных волокон не обеспечивает необходимую вязкость, эрозионную стойкость, прочность при сжатии, растяжении и сдвиге. Тогда связующие армируют совместно углеродными и стеклянными или углеродными и борными волокнами. Комбинированное армирование позволяет расширить диапазон значений прочности, жесткости и плотности ПКМ.

Химическая стойкость углепластиков позволяет применять их в производстве кислотостойких насосов, уплотнений. Углеродные волокна имеют низкий коэффициент трения. Это дает возможность использовать их в качестве наполнителя для различных связующих, из которых делают подшипники, прокладки, втулки, шестерни.

Боропластики (бороволокниты) – это ПКМ, в которых как арматуру используют борные волокна в виде элементарных нитей, жгутов из нескольких таких нитей, оплетенных вспомогательной стеклянной или органической нитью, а также тканей и однонаправленных лент различной ширины, в которых

борные нити или жгуты переплетены другими нитями. Диаметр борных волокон 90 – 150 мкм, в то время как диаметр элементарных углеродных волокон 5 – 7 мкм.

Как и для углепластиков, для боропластиков в качестве связующих наиболее широко применяются эпоксидные смолы. Если температура эксплуатации материала выше 200 °С, то используют кремнийорганические, полиимидные или другие высокотемпературные, главным образом терморезистивные связующие.

Для боропластиков характерны высокие значения модуля упругости, усталостной прочности и других механических свойств (см. табл. 7.5), малая ползучесть (до 0,2 %) в направлении ориентации нитей. При длительном (до 10 лет) воздействии воды, смазочных материалов, атмосферных факторов механические свойства боропластиков снижаются не более чем на 10 – 15 %. Уровень рабочих температур и ресурс эксплуатации изделий определяются термостойкостью связующего. Некоторые свойства боропластиков существенно зависят от геометрических параметров нитей. Так, с увеличением их диаметра снижаются плотность и прочность боропластиков при растяжении и повышается прочность при сжатии. Для увеличения прочности сцепления наполнителя со связующим борные нити подвергают травлению в HNO_3 (например, прочность при сдвиге эпоксидного боропластика повышается благодаря этому в 2 раза). Ударная вязкость боропластиков может быть улучшена введением в их состав стеклянных или других волокон; при этом снижается и стоимость боропластиков.

Плотность боропластиков 2000 – 2200 кг/м³, выше, чем углепластиков. Но большой диаметр волокон обеспечивает большую устойчивость изделий из них под действием сжимающих нагрузок. Прочность боропластиков при сжатии на 20 – 30 % выше, чем при растяжении, тогда как у углепластиков наблюдается обратное явление.

Недостатком однонаправленных боропластиков, как и других ПКМ с такой текстурой, является низкая прочность и жесткость в направлениях, перпендикулярных к оси волокон.

Свойства боропластиков

Показатель	Элементарная борная нить	Эпоксидный боропластик	Полиимидный боропластик
Плотность, г/см ³		2,1	2.0
Модуль упругости, ГПа	380 – 420	250	215
Прочность, МПа при растяжении при изгибе* при сжатии при сдвиге	2500 – 4000	1300 1750 1160 60	1000 1550 1250 60
Ударная вязкость, кДж/м ²	–	90	110
Предельная температура эксплуатации, °С	–	200	300
Температура, при которой сохраняется 70% исходной прочности, °С	–	180	250

* Длительная прочность при изгибе (испытания в течение 1000 ч) эпоксидного и полиимидного боропластиков составляет соответственно 1370 и 1200 МПа.

Кроме того, стоимость борных волокон очень высока и составляет до 400 \$/кг, что обусловлено технологией их получения. При получении борного волокна бор осаждают из его хлорида на подложку, как правило, вольфрамовую, стоимость которой может достигать до 30% стоимости волокна.

Борные волокна относятся к классу полупроводников, что позволяет получать в армированных ими ПКМ сравнительно высокие значения тепло- и электропроводности.

В изделия боропластики перерабатывают послойной выкладкой или (и) намоткой пропитанного связующим наполнителя (препрега) на станках-автоматах с программным управлением и последующим формованием в автоклавах при давлениях до 1,6 МПа и температурах до 300 °С. Из-за большой хрупкости и твердости борных нитей радиус их перегиба в изделии не должен превышать 50 мм, а механическая обработка изделий возможна только с применением алмазного инструмента.

Применяются боропластики, как и углепластики, в космической и авиационной технике для снижения массы (на 20 – 40 %) высоконагруженных деталей, например, панелей стабилизаторов, поверхностей управления. Мировое производство боропластиков ограничивается высокой стоимостью наполнителя и составляет около 100 т/год на период 1985 г.

Металлопластики – это ПКМ, содержащие в качестве наполнителя металлические волокна.

Наполнителями служат волокна и ленты, получаемые практически из любых металлов или сплавов, чаще всего Fe, Cu, Ni, Ag, Sn, Al, Co, Be, Pb, Zn, Zr, Cr, Ti, Ta. Размер волокон в поперечном направлении составляет 10,2 — 10,5 нм, ширина и толщина лент – соответственно 3 – 5 мм и 10,4 нм.

В качестве связующего вещества в металлопластиках используют полиамиды, политетрафторэтилен, ПВХ, полиэтилен, эпоксидные, фенолоформальдные и полиэфирные смолы, кремнийорганические полимеры и полиимиды.

Свойства металлопластиков определяются природой полимера и наполнителя, степенью наполнения и характером распределения наполнителя: так железо и его сплавы вводят в полимеры с целью увеличения магнитной восприимчивости; Al, Ag, Cu, Au – для придания тепло- и электропроводности. Наполнение чешуйками Al снижает газо- и влагопроницаемость полимеров, а присутствие Pb, W, Bi, Cd придает металлопластикам способность экранировать ионизирующие излучения. Металлопластики, содержащие Pb, Zn, Zr, Mo, обладают низким коэффициентом трения. Дисперсные частицы наполнителя уменьшают, а волокна увеличивают прочность при изгибе и удельную ударную вязкость металлопластиков.

По сравнению с другими ПКМ у металлопластиков повышенная ударная вязкость и статическая усталость (т.е. они мало разупрочняются во времени), меньший разброс свойств, высокая эрозионная стойкость.

Недостаток металлопластиков, армированных стальными проволоками, – их высокий удельный вес (до 50 кН/м³). Поэтому удельная прочность у них ниже, чем у боро-, угле- и стеклопластиков, а удельная жесткость приближается к последним.

Получают металлопластики пропиткой металлических жгутов и тканей растворами или расплавами полимеров. Изделия из металлопластиков формируют прессованием.

Металлические волокна часто добавляют в боро- или углепластики. Это повышает вязкость разрушения, сопротивление распространению трещин, эрозионную стойкость, теплозащитные характеристики. Применяют металлопластики для изготовления вкладышей подшипников, токосъемов, магнитных захватов и лент, технологической оснастки, экранов для защиты от электромагнитных полей и действия ионизирующих излучений и др.

Карбидопластики – это ПКМ, содержащие в качестве наполнителя волокна карбидов. Использовать волокна SiC в качестве наполнителя целесообразно для термостойких связующих. Поэтому карбидопластики найдут применение в качестве материалов для изделий высокотемпературного назначения.

Органопластики – самый старый вид ПКМ, появившийся в начале XX века – это ПКМ, содержащие в качестве наполнителя органические волокна в виде нитей, жгутов, тканей, нетканых материалов, матов, войлока, бумаги. Наиболее широко применяют синтетические волокна (особенно арамидные, в частности, кевлар), реже – природные и искусственные. Арамидные волокна получают из ароматического полиамида, состоящего из бензольных колец, соединенных друг с другом через группу $-NH-CO-$ прочными химическими связями, обеспечивающими высокую механическую прочность всего волокна (рис. 7.4).

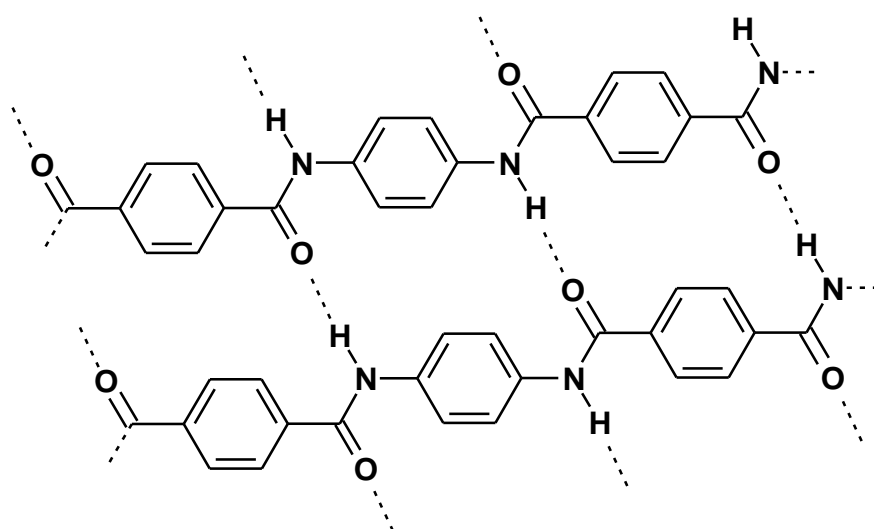


Рис. 7.4. Структура ароматического полиамида

Связующими в термореактивных органопластиках служат эпоксидные, полиэфирные и фенольные смолы, полиимиды, обычно степень наполнения органопластика наполнителем 40 – 70 мас. %. Содержание наполнителя в органо-пластиках на основе термопластичных полимеров – полиэтилена, ПВХ, полиуретана и т.п. – варьируется в значительно больших пределах – от 2 до 70 мас. %.

Отличительные особенности органопластиков – их низкая плотность 1000 – 1400 кг/м³, высокая стабильность свойств, низкая пористость, повышенная пластичность и ударная вязкость, низкая теплопроводность (в 2 – 5 раза ниже, чем у стеклопластиков). Наиболее высокими механическими свойствами обладают органопластики на основе арамидных волокон (табл. 7.6).

Таблица 7.6

Свойства термореактивных органопластиков

Показатель	Арамидное волокно и эпоксидная смола			Поливинил-спиртовое волокно и фенолформальдегидная смола	Полиамидное, полиэфирное или полиакрилонитрильное волокно и фенолформальдегидная смола	
	нить*, жгут	ткань*	рубленое волокно	ткань	ткань	маты, бумага
Плотность, г/см ³	1,25 – 1,38	1,24 – 1,33	1,32	1,2 – 1,3	1,15 – 1,3	1,2 – 1,3
Прочность, МПа:						
при растяжении	1500 – 2500	500 – 700	200	200 – 300	100 – 200	70 – 80
при изгибе	500 – 700	300 – 400	250	160 – 250	100 – 180	110 – 130
при сжатии	200 – 300	150 – 250	–	110	75	140 – 150
Модуль упругости при растяжении, ГПа	50 – 90	28 – 35	20	11 – 15	2,5 – 8	–

Показатель	Арамидное волокно и эпоксидная смола			Поливинил-спиртовое волокно и фенолформальдегидная смола	Полиамидное, полиэфирное или полиакрилонитрильное волокно и фенолформальдегидная смола	
	нить*, жгут	ткань*	рубленое волокно	ткань	ткань	маты, бумага
Относит. удлинение, %	1,7 – 2,2	1,7 – 2,4	–	3 – 8	10 – 20	–
Ударная вязкость, кДж/м ²	315	–	–	–	500 – 600	16 – 35

По удельной прочности при растяжении эти органопластики превосходят стеклопластики в 1,5 – 1,8 раза, а по удельному модулю упругости – более чем в 2 раза. При растяжении органопластиков на основе непрерывных ориентированных арамидных волокон в интервале от -250 до 200 °С наблюдается линейная зависимость деформации от нагрузки, а также рост модуля упругости с понижением температуры. При сжатии у арамидных органопластиков, а также при растяжении и сжатии у органопластиков, армированных большинством др. волокон, проявляются пластические свойства.

Анализируя данные табл. 7.6, можно сказать, что характерные свойства органопластиков: низкая плотность (1,1 – 1,4 г/см³), высокие прочностные, диэлектрические, теплоизоляционные характеристики, ударная вязкость, химическая стойкость, радиопрозрачность, более высокая способность демпфировать механическую и звуковую вибрацию, чем у стеклопластиков и других композиционных материалов.

Свойства определяются природой волокна и связующего, видом, ориентацией и содержанием наполнителя, взаимодействием на границе волокно – связующее, технологией изготовления.

Органопластики широко применяют:

- в авиа- и космической технике, авто- и судостроении, машиностроении
- для изготовления элементов конструкций, пулезащитной брони, радиопрозрачного материала;
- в электро-, радио- и электронной технике – для обмотки роторов электродвигателей, производства электронных плат с регулируемой жесткостью и высокой стабильностью размеров;
- в химическом машиностроении – для производства трубопроводов, емкостей;
- для производства спортивного инвентаря.

7.1.3. Технология получения изделий из полимерных композиционных материалов

Технология производства изделий из армированных пластиков включает следующие основные стадии:

- 1) совмещение наполнителя со связующим, например, смачивание и (или) пропитку волокон раствором или расплавом полимера;
- 2) сборку и формование заготовки послойной выкладкой на поверхность формы, намоткой на оправку или протяжкой через формующую фильеру;
- 3) фиксацию формы изделия с одновременным отверждением связующего на литьевых машинах или гидравлических прессах, а также методами автоклавного или вакуумного формования;
- 4) механическую обработку изделия, например, обрезку по контуру, сверление отверстий, шлифование;
- 5) сборку конструкции и контроль ее качества рентгеновскими, акустическими или механическими методами

Рассмотрим подробнее некоторые из стадий.

Предварительная обработка поверхности УВ с целью улучшения ее смачиваемости растворами или расплавами связующих.

Углеродные волокна поступают к потребителю покрытыми замасливателем, который необходим как технологическая добавка. Удаление замасливателя с поверхности волокон (*расшихтовка*) – необходимая операция перед пропиткой их связующим. Для этого УВ пропускают через бензин, водные растворы олеиновой кислоты (2 мас. %), триэаноламина (1 мас. %) или другие растворители. Удалить замасливатель можно и прокаливанием УВ при 200 – 450 °С.

Хороший эффект дает отмывка в воде с применением ультразвука. После расшлихтовки некоторые типы волокон усиленно адсорбируют влагу, что ухудшает адгезию к ним связующего и снижает эксплуатационные характеристики ПКМ в целом. Нанесение на поверхность гидрофобных (водоотталкивающих) покрытий, которые повышают прочность связи волокон со связующим и снижают водопоглощение ПКМ, называется стадией *аппретирования*. Закрепляют аппреты нагревом волокон до 80 – 150 °С в течение 20 – 60 мин. В тех случаях, когда волокна поступают на бобинах, не пригодных для намотки или пропитки, их укладывают на однонаправленную полосу так называемую ровницу, обеспечивая при этом равномерное натяжение. Эту операцию называют *снованием*.

Приготовление связующего. Кроме основного компонента (смолы) в связующее в зависимости от его природы вводят различное количество отвердителей, катализаторов, пластификаторов, пигментов. В качестве растворителей используют: ацетон, бензол, толуол, дихлорэтан, четыреххлористый углерод. Очевидно, что при работе с ними нужно соблюдать соответствующие требования техники безопасности.

Разбавители способствуют получению требуемой технологической вязкости связующего и остаются в нем после отверждения. Разбавители одновременно выполняют и роль пластификатора, повышая пластичность отвержденных связующих. Например, в качестве разбавителя высоковязких эпоксидных смол используют низковязкие эпоксидные смолы диэтиленгликоля, триэтиленгликоля. Смесь всех компонентов, входящих в состав связующего, называется *компаундом*.

Важной технологической характеристикой связующего является его жизнеспособность (жизнеспособность) – способность сохранять определенное время (от нескольких минут до нескольких суток) технологическую вязкость в заданных пределах. С течением времени из связующего испаряются растворители, что увеличивает вязкость компаунда, ухудшает его пропиточные характеристики. Если растворитель испаряется медленно, то компаунд обладает высокой жизнеспособностью, однако существенно увеличивается время сушки изделий. Может даже получиться так, что время полного удаления растворителя превысит время отверждения связующего. В этом случае в отвержденном полимере будет много пор и газовых пузырей. Применение легколетучих растворителей

резко уменьшает жизнеспособность связующего, что также нежелательно. Например, для эпоксидных смол рекомендуется среднелетучий растворитель толуол или его раствор в этиловом спирте.

При транспортировке и хранении связующего в него иногда попадает влага. Поэтому перед употреблением смолу разогревают в специальных металлических емкостях до 100 – 140 °С и по удалении воды разводят растворителями или разбавителями.

Пропитка. Это операция совмещения наполнителя со связующим путем нанесения компаунда на поверхность УВ и заполнения им объема между волокнами.

В настоящее время изделия из ПКМ получают в основном двумя способами – «мокрым» и «сухим». При мокром способе волокна пропитываются жидким связующим непосредственно перед намоткой, т.е. пропитка технологически совмещена с формированием изделия. При сухом способе пропитка выделена в самостоятельную операцию, в результате которой из УВ и связующего получают препреги. Пропитка и подсушка выполняются на специализированных заводах отдельно от намотки, что позволяет расширить диапазон применяемых полимерных связующих за счет использования различных растворителей. Связующие с растворителями имеют низкую технологическую вязкость, а это позволяет добиться высокого качества в равномерности пропитки. В частично отвержденном состоянии препреги могут находиться от нескольких дней до нескольких месяцев в зависимости от температуры окружающей среды.

Сухая намотка – более прогрессивный способ, нежели мокрая. Недостатки мокрой намотки сводятся к следующему:

- выбор связующих для мокрой намотки ограничен теми смолами, которые можно использовать в жидком виде, например, эпоксидными или полиэфирными;
- в общем, растворители применять нежелательно, потому что летучие вещества, удаляясь при отверждении намотанного изделия, приводят к образованию пор, пузырей, ухудшают монолитность и прочность;
- использование жидких связующих ухудшает санитарные условия на рабочем месте;
- производительность мокрой намотки ограничена скоростью пропитки нитей связующим;

– применение подогрева для уменьшения технологической вязкости смолы уменьшает жизнеспособность связующего, ускоряет процесс полимеризации и ухудшает пропиточные свойства смолы;

– при мокрой намотке трудно отрегулировать концентрацию компонентов в изделии. Часть смолы при мокром методе пропадает.

Всех перечисленных недостатков лишена сухая намотка препрегами. Скорость намотки не лимитируется скоростью пропитки и целиком зависит от возможностей намоточного оборудования. Намотка препрегами позволяет использовать широкую номенклатуру смол, обеспечить равномерное распределение связующего по всему объему изделия, снизить возможность появления профзаболеваний. Препреги липки, что дает возможность получать из них изделия сложной формы, повышенной герметичности и низкой пористости. При их формовании остается только обеспечить качественное соединение слоев связующего между собой (аутогезию) и с армирующими волокнами (адгезию).

К числу основных недостатков сухой намотки относится необходимость применять специальные станки и другую технологическую оснастку.

Различают следующие методы пропитки: протягивание арматуры (нитей) через жидкое связующее; «купающимся» роликом; напыление с принудительной пропиткой.

В производстве ПКМ с арматурой в виде жгутов, нитей и тканей наиболее распространен метод пропитки протягиванием их через жидкое связующее (рис. 7.5). Арматура 2 сматывается с барабана (шпулярника) 1 и, проходя через систему роликов 4, поступает в ванну 3 с жидким связующим. Пропитанная арматура поступает в сушильную шахту 5, где имеются нагреватели 6 и вытяжное устройство 7. Здесь арматура несколько раз меняет направление движения, чтобы увеличить время ее пребывания в зоне повышенной температуры. В результате из компаунда удаляются летучие вещества и пространство между волокнами заполняется связующим. Высушенный препрег с помощью приводного вала наматывается через натяжное устройство 8 на приемный барабан.

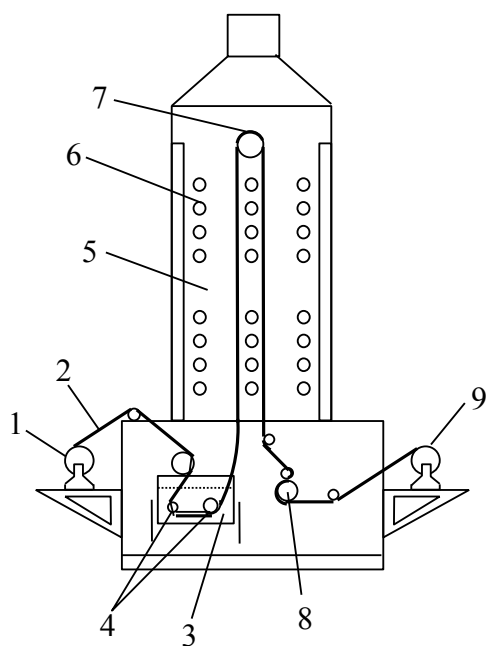


Рис. 7.5. Схема вертикальной пропиточной машины:

1 — барабан, 2 — арматура, 3 — ванна с жидким связующим, 4 — «купающиеся» ролики, 5 — сушильная шахта, 6 — нагреватели, 7 — вытяжное устройство, 8 — натяжное устройство, 9 — приемный барабан

Для ПКМ с очень жесткой арматурой (высокомодульные графитовые, борные или другие волокна), которая не допускает малых радиусов перегиба, удобно использовать метод пропитки «купающимся» роликом (рис. 7.6).

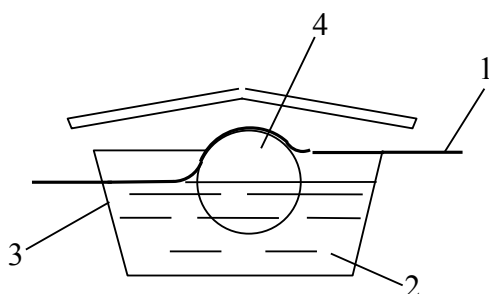


Рис. 7.6. Схема пропитки купающимся роликом:

1 — арматура, 2 — емкость с жидким связующим, 3 — емкость, 4 — «купающийся» ролик

При вращении ролик захватывает на свою поверхность связующее и переносит его на арматуру.

Метод напыления с принудительной пропиткой позволяет резко уменьшить время заполнения связующим межволоконного пространства. Применяют гидравлическую, вакуумную и механическую принудительные пропитки.

В процессе гидравлической принудительной пропитки жидкое связующее насосом прокачивается через арматуру.

Вакуумную принудительную пропитку осуществляют засасыванием жидкости в вакуумированную камеру, где находится арматура.

Механическая принудительная пропитка более проста. Ее можно осуществлять в специальной (клиновой) камере или с помощью отжимного ролика. В клиновой камере (рис. 7.7, а) компаунд увлекается движущейся арматурой в клиновую полость. Здесь за счет уменьшения сечения канала камеры возрастает давление жидкости перпендикулярно к движущейся арматуре. Под действием этого давления и заполняется пространство между волокнами.

При пропитке с помощью отжимного ролика (рис. 7.7, б), давление, способствующее пропитке и удалению из межволоконного пространства воздушных пузырей, возникает в виде реакции ролика на натянутую ленту.

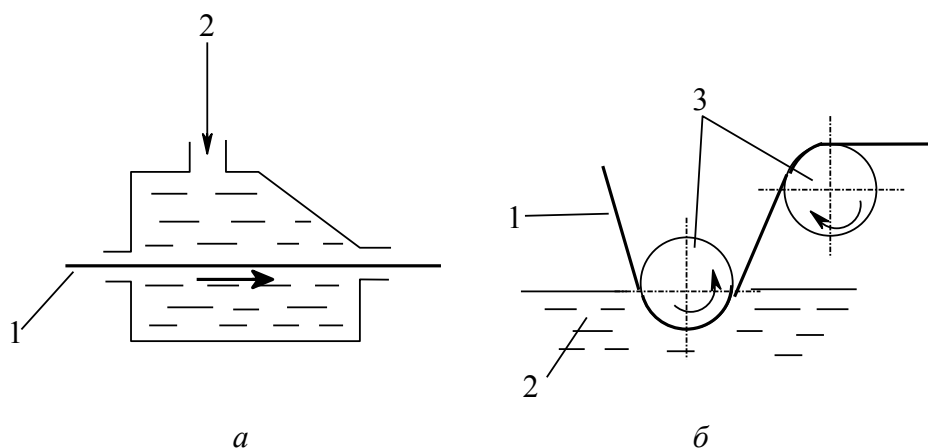


Рис. 7.7. Схемы механической принудительной пропитки: (а) в клиновой камере; (б) помощью отжимного ролика 1 — арматура, 2 — связующее, 3 — ролик

Формование. Это операция придания изделию заданной формы и размеров. Формование можно осуществлять на прессах, контактным, вакуумным, автоклавным методами и намоткой.

Перед формованием на прессах предварительно пропитанную ровницу или ткань вручную или на специальных машинах нарезают на куски нужной длины. В зависимости от заданной структуры ПКМ укладывают куски в одном или нескольких чередующихся направлениях. Пакет кладут между плитами гидравлического пресса и уплотняют под давлением от нескольких до десятков атмосфер в зависимости от природы и структуры компонентов. Если арматура пропитана связующим горячего отверждения, то плиты пресса делают обогреваемыми. Этим способом обычно изготавливают листовые материалы типа текстолита.

Контактное формование — укатывание роликом пропитанной ленты или ткани. Обычно уплотнение проводят при комнатной температуре с использова-

нием смол холодного отверждения. Этот метод используют в мелкосерийном производстве крупногабаритных и малонагруженных изделий.

Вакуумное формование изделий из ПКМ осуществляется за счет разности атмосферного и внутреннего (в объеме, где находится изделие) давлений. Вакуумное формование применяют для изготовления небольших партий изделий, так как метод малопроизводителен и сравнительно дорог.

По методу автоклавного формования изделие формируется небольшим давлением, создаваемым водой или газом. Этот метод можно использовать для получения больших серий крупногабаритных деталей сложной формы.

Одним из самых распространенных способов получения ПКМ и изделий из них считается метод намотки. В этом случае пропитанная связующим арматура с натяжением наматывается на барабан (оправку). Намотка позволяет автоматизировать процесс формования и программировать анизотропию свойств конечного продукта. Наиболее широко намотку используют для изготовления изделий, имеющих форму тел вращения (цилиндры, сферы, конусы, тороиды и др.).

Отверждение. В процессе отверждения связующего создается конечная структура ПКМ, формируются его свойства и фиксируется форма изделия. Основные технологические параметры отверждения – температура и время. Необходимо строго выдерживать параметры, разработанные для каждой комбинации связующего и арматуры.

Отверждение можно выполнять при комнатной температуре (холодное отверждение), при повышенных температурах (горячее отверждение), в электрических или индукционных печах с автоматическим регулированием температуры, радиационным способом.

При отверждении наблюдаются две характерные стадии, через которые последовательно проходит терморезактивное связующее: начальная – до возникновения полимерной сетки и конечная – в процессе формирования полимерной сетки. Эти две стадии отделены друг от друга так называемой точкой гелеобразования. Точка гелеобразования соответствует тому моменту, когда связующее утрачивает способность переходить в текучее состояние и растворяться в растворителях.

В определенной области температур жидкое связующее переходит в стеклообразное состояние. Все свойства связующего резко меняются: уменьша-

ется удельный объем, увеличивается твердость, возникает сопротивление деформации. Температура, при которой происходит это явление, называется температурой стеклования. Температура стеклования – это не точка, а средняя температура интервала. Стеклование не является фазовым переходом, стеклообразное связующее имеет аморфную структуру и с термодинамической точки зрения может рассматриваться как переохлажденная жидкость.

Еще одной характерной точкой полимерных материалов считают температуру деструкции – температуру, при которой начинается заметное разложение полимера, сопровождающееся разрывом молекулярных связей. Деструкция, как и стеклование, протекает в интервале температур. Устойчивость связующего к деструкции характеризуется его термостойкостью (термостабильностью, термоустойчивостью). Это понятие следует отличать от теплостойкости, которая отражает способность полимера к размягчению.

До полного исчерпания реакционноспособных групп реакция отверждения может протекать только в том случае, если температура отверждения выше температуры стеклования. В противном случае полного отверждения добиться нельзя. В полимере еще остаются реакционноспособные группы, но их скорость взаимодействия с другими группами очень мала из-за очень высокой вязкости системы. Если ПКМ с неполностью отвержденным связующим эксплуатировать при повышенных температурах, то отверждение будет продолжаться. Это приводит к изменению формы и размеров изделия, появлению дополнительных внутренних напряжений.

Часто реакция отверждения сопровождается выделением тепла, материал саморазогревается, и связующее может затвердеть полностью. На этом принципе основано холодное отверждение термореактивных связующих. Однако для ответственных изделий в большинстве случаев применяют горячее отверждение.

Арматура и связующее в композиции находятся под действием внутренних напряжений, которые можно разделить на три вида: структурные, усадочные и термические.

Структурные напряжения вызываются технологическим напряжением арматуры в процессе намотки. До снятия с оправки структурные напряжения действуют только в волокнах, в связующем их нет.

Усадочные напряжения возникают в волокнах и связующем вследствие уменьшения объема (усадки) связующего при его отверждении. Величина усадки может изменяться от 2 до 30 об.% в зависимости от природы компаунда.

Термические напряжения обусловлены разностью коэффициентов линейного расширения арматуры и связующего и неравномерностью распределения температур в объеме изделия. Как правило, коэффициент линейного расширения у полимеров существенно выше, чем у волокон.

В реальном ПКМ все рассмотренные напряжения суммируются и материал находится под действием результирующих напряжений, которые со временем релаксируют. Чтобы способствовать более полной релаксации напряжений и избежать коробления и растрескивания, рекомендуется медленно нагревать и охлаждать изделия из ПКМ.

7.2. Углерод-углеродные композиционные материалы

Развитие техники требует механически прочных и термостойких материалов. Это вызвало особый интерес к углерод-углеродным композиционным материалам (УУКМ), содержащим углерод как в виде армирующего наполнителя, так и в виде матричного материала.

В УУКМ высокая температуростойкость сочетается с малой плотностью, высокими прочностью и модулем упругости, стойкостью к тепловому удару. Эти материалы длительно работоспособны при температурах до 500 °С в окислительной среде и до 3000 °С в инертной среде и в вакууме.

Наполнитель и матрица УУКМ в зависимости от состава и условий карбонизации могут иметь разные модификации. В принятой классификации указывается сначала структура углерода-наполнителя, затем матрицы, например, углерод-углеродный, графит-углеродный, графит-графитный материал.

В УУКМ *углеродный наполнитель* содержится в виде дискретных волокон, непрерывных нитей или жгутов, войлоков, лент, тканей с плоским и объемным плетением, объемных структур. Волокна располагаются хаотически, одно-, двух- и трехнаправленно. Используют низкокомодульные, высококомодульные и высокопрочные УВ, полученные из вискозных, полиакрилонитрильных волокон и каменноугольного пека.

В качестве *матрицы* в УУКМ может использоваться пиролитический углерод, а также каменноугольный пек и коксующиеся полимеры, которые в про-

цессе термодеструкции дают более 50 мас. % кокса. Чаще всего применяют фенольные смолы (выход кокса 54 – 60 мас. %). Известно применение полиимидов (63 – 74 мас. %), кремнийорганических смол (84 – 87 мас. %), продуктов конденсации фенола и нафтонов с формальдегидом (70 мас. %), олигобензимидазолов (74 мас. %), фурфуроловых смол и других полимеров. Чем больше выход и прочность кокса, а также прочность его сцепления с наполнителем, тем выше качество УУКМ.

Для получения композита с заданными свойствами необходимо определить наиболее выгодное сочетание наполнителя и матрицы, а также выбрать наиболее благоприятный технологический режим получения углеродной матрицы.

Технология уплотнения углерод-углеродных композиционных материалов углеродом

В зависимости от фазового состояния углеродсодержащих веществ различают следующие способы уплотнения углеродом углеродных волокнистых наполнителей (УВН):

- с использованием углеводородов в газовой или паровой фазах (природный газ, пропан-бутан, бензол и т.п.);
- с использованием жидких углеводородов, характеризующихся высоким содержанием углерода и большим процентом выхода кокса (пеки, смолы);
- комбинированный, включающий в себя пропитку пористых каркасов жидкими углеводородами и карбонизацию, затем уплотнение пиролитическим углеродом, получаемым пиролизом газофазных углеводородов.

Процесс уплотнения каркаса можно производить несколькими способами.

При изотермическом способе предусматривается пропускание углеродсодержащего газа над поверхностью нагретого каркаса при сравнительно умеренном давлении. Недостаток – длительность процесса, образование поверхностной корки, препятствующей проникновению газа внутрь каркаса. Этот способ наиболее эффективен для изделий малой толщины.

В другом способе по всей толщине каркаса устанавливается разность давлений и углеродсодержащий газ принудительно фильтруется через него. Принудительная фильтрация ускоряет процесс уплотнения и намного увеличивает толщину пропитки. Однако вследствие понижения концентрации углеродсо-

державшего газа по толщине слоя структура материала получается неравноплотной.

Наибольшее распространение получил термоградиентный способ, когда по всей толщине пористого каркаса устанавливается определенная разность температур и углеродсодержащий газ проходит со стороны поверхности с низкой температурой. В этом случае исключается образование поверхностной корки, что способствует получению качественного материала. Данный способ наиболее эффективен при уплотнении каркасов средней и большой толщины.

Уплотнение с использованием углеводородов в газовой или паровой фазах. При термическом разложении углеводородов в газовой фазе одновременно протекают различные химические процессы, в результате которых возникают как более легкие, так и более тяжелые углеводороды, водород, различные твердые углеродные продукты. Структура и свойства углеродных продуктов многообразны и зависят от условий протекания процесса. Например, продукты термического разложения в зависимости от внешней геометрической формы содержат:

- слоистый или блестящий углерод, получивший название пироуглерод (ПУ);
- волокнистый или нитевидный углерод;
- углерод в дисперсном состоянии или сажу.

Образование ПУ имеет место в широком диапазоне температур от 700 до 3000 °С. Состав исходных газов определяет выход ПУ и скорость его отложения. Наибольший выход ПУ получается из метана, имеющего наименьшую молекулярную массу. У углеводородов с большой молекулярной массой наблюдается повышенный выход сажи. Существенное значение при этом имеет давление газа в реакторе.

Известны два основных вида ПУ, структура и свойства которых определяются температурой образования: низкотемпературный (1000 – 1100 °С) и высокотемпературный (1400 – 2200 °С), называемый пирографитом.

Процесс газозафазного осаждения ПУ осуществляется в установке (рис. 7.8), состоящей из водоохлаждаемого реактора, станции управления, систем подачи природного газа, создания вакуума, охлаждения и силового оборудования. Заготовка – углеродный каркас 4 устанавливается на графитовые нагреватели 3, зажатые между токоподводами 2. После вакуумирования камеры в

реактор подают природный газ. Нагрев осуществляют прямым пропусканием тока через нагреватель 3, контроль температуры – подвижными хромель-алюмелевыми термопарами 5, размещенными в кварцевых чехлах. В начале процесса термопара устанавливается спаем у поверхности нагревателя. При принятой схеме уплотнения ПУ зона пиролиза перемещается от центра заготовки к периферии.

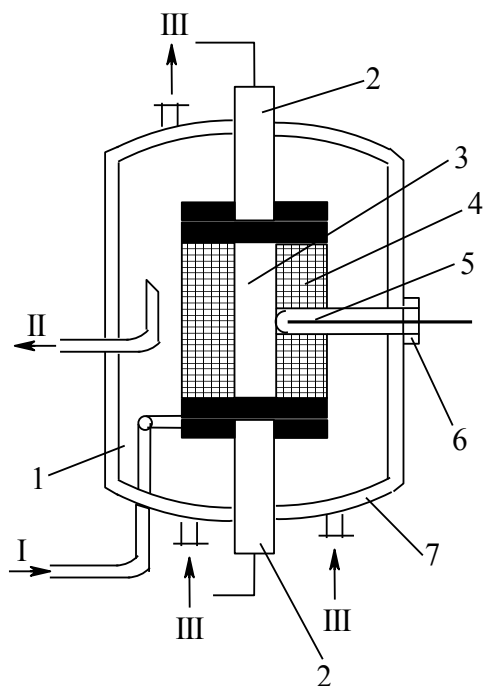


Рис. 7.8. Схема установки термоградиентного метода газозафазного осаждения пироуглерода: 1 — водоохлаждаемый реактор, 2 — токоподводы, 3 — нагреватель, 4 — углеродный каркас, 5 — термопара в кварцевой трубке, 6 — механизм перемещения термопары, 7 — водяная рубашка; потоки: I — газ, II — газообразные продукты пиролиза, III — вода

При газозафазном осаждении ПУ один из критериев качества получаемого материала – его плотность, которая является функцией многих параметров и зависит от плотности каркаса, скорости движения фронта пиролиза, концентрации реагента и давления газа в реакторе.

Осаждение пироуглерода из газовой фазы на УВН в основном осуществляется при 1100 – 1500 °С и пониженном давлении в атмосфере, содержащей 91 – 93 % метана и 7 – 9 % аргона. Графитация проводится в инертной атмосфере.

Уплотнение с использованием жидких углеводородов. Технологический процесс получения УУКМ жидкофазным методом включает изготовление пористого каркаса, пропитку его жидкими углеводородами, карбонизацию под давлением и графитацию. Выбирая пропиточный материал для пропитки, учитывают следующие его характеристики:

- вязкость;
- выход кокса;

- микроструктуру кокса;
- кристаллическую структуру кокса.

Все эти характеристики зависят от давления и температуры в процессе получения углерод-углеродных композитов. В качестве смол чаще всего применяют фенольные, полиамидные, поливинилсилоксановые, полифенилсилоксановые, фурфуроловые и эпоксиноволачные. Прогрессивным и перспективным направлением является использование в качестве пропиточного материала пеков нефтяного и каменноугольного происхождения. Эти связующие имеют следующие достоинства: низкую стоимость, высокое содержание углерода при сохранении термопластичности, способность к графитации подготовленных мезофазных пеков. К недостаткам следует отнести: токсичность, непостоянство качества.

Химический состав и свойства пеков изменяются в широких пределах в зависимости от природы исходного сырья и технологических условий. В определенных условиях в пеках может зарождаться и расти жидкокристаллическая фаза (мезофаза), которая обеспечивает образование анизотропного графитирующегося кокса. В связи с этим в настоящее время различают пеки изотропные (обычные, немезофазные) и анизотропные (мезофазные).

При низкотемпературной карбонизации (550 – 650 °С) мезофаза переходит в твердый полукокс. Этот процесс сопровождается вспучиванием под действием выделяющихся газов, что ведет к образованию мелкопористой структуры кокса. При вспучивании кокс деформируется, в нем увеличивается число дефектных структур, что при последующей термообработке приводит к возникновению усадочных трещин.

Формирование структуры и свойств углерод-коксевой матрицы зависит от условий термообработки, которые можно условно разделить на несколько стадий:

- карбонизацию (900 – 1423 °С) – разложение органических соединений и формирование молекулярной упорядоченной структуры углерод-кокса;
- предкристаллизацию (1400 – 2000 °С) – упорядочение атомов углерода в более совершенную структуру с образованием так называемых переходных форм углерода;
- гомогенную графитацию (2000 – 3000 °С) – превращение переходных форм углерода в кристаллический графит.

На рис. 7.9 приведена схема установки для пропитки углеродной ткани пеком.

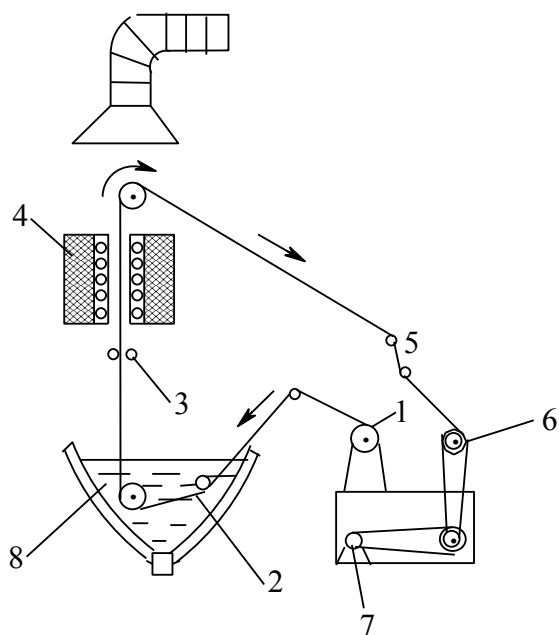


Рис. 7.9. Схема установки для пропитки углеродной ткани:

1 — расходная катушка, 2 — углеродная ткань, 3 — прижимные вальцы, 4 — электропечь, 5 — устройство, регулирующее скорость подачи ткани, 6 — приемная катушка, 7 — электропривод, 8 — ванна

Ткань сматывается с расходной катушки 1 и проходит через ванну 8, в которой три высокоскоростные мешалки интенсивно перемешивают порошок пека с водой, создавая стабильную водно-пектовую суспензию. При дальнейшем прохождении ткани через прижимные валки 3 и электропечь 4 вода испаряется и пек, расплавляясь, пропитывает ткань. Полученный препрег с помощью электропривода 7 и регулирующего устройства скорости подачи ткани 5 наматывается на приемную катушку 6. На выходе из печи лента прижимается валом, нагретым до $100 - 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдавливающим пек в объем ткани.

Предварительная пропитка пористого углеродного каркаса пеком может производиться под давлением от 0,5 до 3 МПа, карбонизация — при давлении 100 – 200 МПа и температуре $900 - 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Особенностью УУКМ является относительно высокая пористость углеродной матрицы, а также ее пересеченность трещинами в направлении, перпендикулярном к наполнителю. Трещины в матрице возникают при охлаждении изделия от температуры получения ($3000\text{ }^{\circ}\text{C}$) до комнатной вследствие высоких термических напряжений. Для устранения пористости операцию пропитки-карбонизации с последующей графитацией и операцию пропитки пироуглеродом повторяют несколько раз (рис. 7.10).



Рис. 7.10. Схема получения УУКМ с использованием метода пропитки

После многократных повторений цикла пропитка –карбонизация плотность материала может достигать 2000 – 2100 кг/м³. Если температура обработки не превышает 800 – 1500 °С, происходит карбонизация связующего, а при температурах 2300 – 3000 °С получают графитированный материал. Карбонизация углепластика проводится в токе инертного газа или восстановительной атмосфере с повышенным давлением при изотермическом, динамическом или ступенчатом нагреве; графитация – в инертной атмосфере.

Комбинированное уплотнение. Комбинированный или комплексный метод получения УУКМ может быть реализован по следующим схемам:

- пропитка пеком пористого каркаса, карбонизация под давлением, доуплотнение ПУ из газовой фазы;
- уплотнение каркаса ПУ из газовой фазы до заданной плотности, пропитка пеком с последующей карбонизацией, механическая обработка, доуплотнение ПУ.

Этот метод обеспечивает максимальную плотность, высокие физико-механические характеристики и не требует дополнительного оборудования.

В тех случаях, когда карбонизация УУКМ проводится без давления, процесс может быть осуществлен в обычных обжиговых (газокамерных) печах, конструкция которых была рассмотрена ранее. Технология производства

УУКМ жидкофазным методом в части карбонизации под давлением может быть реализована с использованием прессов.

Графитация (графитизация) осуществляется в печах Ачесона, конструкция которых была рассмотрена в предыдущих главах.

Свойства УУКМ изменяются в широком диапазоне. Прочность карбонизованного УУКМ пропорциональна плотности. Графитация карбонизованного УУКМ повышает его прочность. Прочность УУКМ на основе высокопрочных УВ выше прочности КМ на основе высокомодульных УВ, полученных при различных температурах обработки. К уникальным свойствам УУКМ относится высокая температуростойкость в инертных и восстановительных средах. По способности сохранять форму и физико-механические свойства в этих средах УУКМ превосходит известные конструкционные материалы. Некоторые УУКМ, особенно полученные карбонизацией углепластика на основе органических полимеров, характеризуются увеличением прочности с повышением температуры эксплуатации от 20 до 2700 °С. При температурах выше 3000 °С УУКМ работоспособны в течение короткого времени, так как начинается интенсивная сублимация графита. Чем совершенней кристаллическая структура графита, тем при более высокой температуре и с меньшей скоростью происходят термодеструктивные процессы. Свойства УУКМ изменяются на воздухе при длительном воздействии относительно невысоких температур. Так, при 400 – 650 °С в воздушной среде происходит окисление УУКМ и, как следствие, быстрое снижение прочности в результате нарастания пористости. Окисление матрицы опережает окисление УВ, если последние имеют более совершенную структуру углерода. Скорость окисления УУКМ снижается с повышением температуры их получения и уменьшением числа дефектов. Эффективно предотвращает окисление УУКМ пропитка их кремнийорганическими соединениями из-за образования карбида и оксида кремния.

На рис.7.11 представлены области применения УУКМ.



Рис. 7.11. Области применения УУКМ в условиях высоких тепловых нагрузок

Таким образом, УУКМ используются в различных отраслях техники в тех случаях, когда традиционные материалы неработоспособны, т.е. в условиях высоких тепловых нагрузок и в узлах трения.

8. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Объем производства углеродных материалов в стране позволяет судить об уровне ее технического развития. Ракетная техника, космонавтика, авиастроение, ядерная энергетика, химическое машиностроение, автотранспорт, судостроение, электроника и медицинская промышленность, производство спортивного инвентаря и многие другие отрасли промышленности получили свое развитие в основном благодаря использованию разнообразных углеродных материалов.

Отличительной особенностью антифрикционных углеродных материалов, к которым относятся изделия из природного и искусственного графита, углерод-углеродные композиционные материалы, является то, что, благодаря слоистой структуре, высокой теплопроводности и удовлетворительным механическим свойствам, они работоспособны в условиях трения без смазки. Химическая стойкость антифрикционных углеродных материалов зависит как от стойкости самих углеродных материалов, так и от стойкости материала пропитки.

По сравнению с графитом углеродное волокно обладает меньшей теплопроводностью, масса детали из него меньше, и волокно не такое хрупкое. Однако по уровню производства и уровню потребления углеродных волокон Рос-

сия значительно отстает от большинства развитых стран. Высокие цены на углеродное волокно российского производства сильно затрудняют их применение во многих отраслях промышленности (строительство, медицина, автомобильная промышленность, спортивная индустрия и т.д.). На данный момент основные потребители углеродных волокон в России – авиакосмическая отрасль и атомная энергетика. Однако уже в ближайшем будущем российские производители планируют значительно увеличить мощности производства, за счет внедрения более совершенных технологий и оборудования, что должно привести к удешевлению продукта и, в конечном итоге, увеличению областей применения.

Углеродные материалы перспективны для применения в качестве имплантатов. Изделия из углерода отличаются высокой биохимической и механической совместимостью. Кроме того, они обладают биостимулирующим действием, способствуя регенерации тканей, окружающих имплант (рис.8.1). Продукты их износа или разрушения не оказывают вредного воздействия на окружающие ткани, лимфатические узлы и организм в целом. Совместимость углеродных материалов с биологической тканью обусловлена инертностью по отношению к ним самого углерода. Так, при повреждениях позвоночника возможна замена тел позвонков на углеродные трансплантаты из углепластика, а из активированного углеродно-волоконистого материала (углеродная ткань марки ТГН-2М с высокой пористой структурой капиллярного типа) изготавливаются атрауматические повязки (рис. 8.2), обладающие высокой сорбционной способностью, позволяющей очищать рану от всевозможных выделений. Кроме того, углеродная повязка не смачивается жидкостями и не присыхает к ране.



Рис. 8.1. Костные импланты из углерод-углеродных композиционных материалов



Рис. 8.2. Внешний вид готовой к применению салфетки (разрезанный на куски материал АУТ-М)

Электропроводящие свойства углеродных материалов позволяют использовать их при изготовлении тканых нагревателей, неметаллических электронагревательных проводов, нагревательных элементов инфракрасного диапазона, текстильных изделий с электроподогревом и т.д. На основе углеродных волокнистых материалов УВИС выпускаются электропроводящие материалы с различной текстильной структурой и величиной линейного электрического сопротивления (рис 8.3).

Одно из направлений работы ООО НПЦ «УВИКОМ» – разработка и производство средств защиты из высокопрочных арамидных нитей в сочетании с углеродной нитью, выпускаемых под маркой «ТЕКЗО». Изделия обеспечивают безопасность работы при воздействии неблагоприятных факторов окружающей среды. Выпускаются перчатки, нарукавники, фартуки, жилеты и т.д. (рис. 8.4).



Рис. 8.3. Нагревательный элемент инфракрасного диапазона длин волн. Излучатель – углеродный волокнистый материал с модифицированной поверхностью



Рис. 8.4. Перчатки из арамидной и углеродной нитей

Углеродные сорбенты на основе гидратцеллюлозного волокна (рис. 8.5, а, б) используются в практике хозяйственно-питьевого водоснабжения для улучшения качества воды; в качестве сорбентов для средств индивидуальной защиты органов дыхания; для обработки водно-спиртовых растворов в ликероводочном производстве. Высокие сорбционные свойства сорбента позволяют использовать его без регенерации в течение 3 – 4 лет, в отличие от срока в один год для угля БАУ. Использование сорбента в 3 раза дешевле, чем активированного угля.

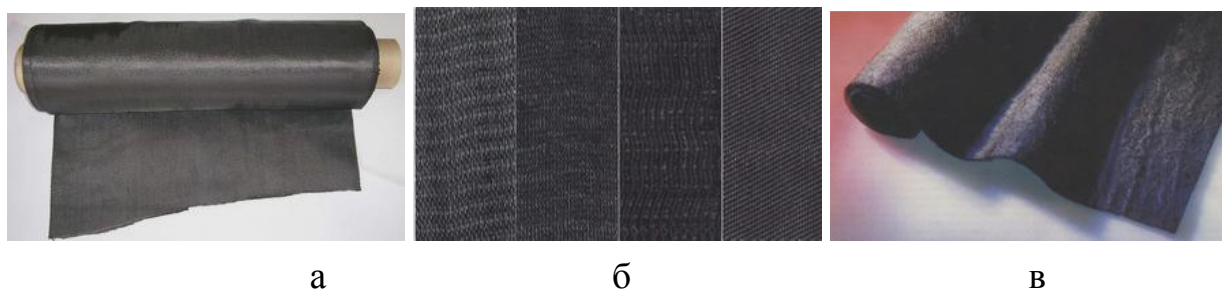


Рис. 8.5. Углеродные материалы на основе гидратцеллюлозного волокна:
а, б – ткани; в – прессованный войлок

Также углеродные материалы на основе гидратцеллюлозного волокна используются для изготовления объемно-пористых электродов, применяемых при электролитическом извлечении благородных, редких и цветных металлов из низкоконцентрированных растворов (0,02 – 2,0 г/л). Высокая химическая стойкость к агрессивным средам, большая электропроводность, развитая активная поверхность дают большие преимущества по сравнению с пластинчатыми, сетчатыми, псевдооживленными и суспензионными электродами. Углеродный нетканый волокнистый материал с развитой поверхностью УВИС-АК-В, представленный на рис. 8.5, в, применяют в гальванических производствах, гидрометаллургии, при химической и электрохимической обработке металлов, в производстве катализаторов и их обработке. Материал обеспечивает эффективное извлечение металла из разбавленных растворов в промышленных производствах. При циркуляции раствора сквозь объем электрода металл осаждается на объемно-пористом углеродном волокнистом электроде. Извлеченный металл может быть повторно использован в производстве, а электрод с осажденным на него металлом может быть переработан пиролитическим, электрохимическим или химическим методом. В настоящее время материал УВИС-АК-В применяется для извлечения целого ряда металлов; таких как Au, Ag, Pt, Hg, Cu, Sn, Cd, Ni, Zn.

Углеволокнистый сорбент на основе вискозной нити находит применение как в косметике в качестве основы для омолаживающих масок, так и для изготовления высокоэффективных фильтров для воды, поглощения запахов, для агрессивных сред, при производстве индивидуальных средств защиты (рис. 8.6 и 8.7). Углеволокнистый сорбент-ткань с удельной поверхностью до 1500 м²/г используется в нефтеловушках для очистки воды от растворенных в ней нефте-

продуктов. Степень очистки от нефтепродуктов достигает 0,2 мг/л, что значительно ниже, чем у активированных углей различных марок.



Рис. 8.6. Фильтр для воды из активированных вискозных углеродных волокон



Рис. 8.7. Общий вид углеродного жгута из вискозного волокна. 100 000 филаментов

По сравнению с металлами углепластики обеспечивают снижение массы изделия в 3 – 4 раза, снижение энергоемкости изготовления деталей в 5 – 8 раз, повышение ресурса ходимости изделия в 2 – 5 раз и повышение коррозионной стойкости в 5 – 10 раз. Например, модифицированный угленаполненный полиамид может заменить бронзу и другие сплавы цветных металлов в узлах трения транспортных машин (рис. 8.8).

Углепластики успешно применяются в машиностроении. Изготавливаются детали, несущие нагрузки: ограничители хода шестерни, крыльчатки систем охлаждения, рычаги, корпусные детали, шайбы, подшипники скольжения, зубчатые колеса, успокоители цепей для сельскохозяйственных машин.



Рис. 8.8 Возможные направления применения углепластиков

В химической, нефтедобывающей и перерабатывающей промышленности из углепластиков на основе полипропилена производят химически стойкий крепеж, крыльчатки погружных насосов, работающих в агрессивных средах, насосы для глубинного бурения нефтяных скважин, емкости для хранения агрессивных сред, емкости для хранения жидкостей под давлением, детали транспортных конвейеров; электрофильтры в сернокислотном производстве, запорную арматуру для нефте- и газопроводов.

В электротехнической промышленности – корпуса газоанализаторов, лепестки и усики счетно-денежных машин, корпуса теле-, радио-, видеоаппаратуры и корпуса приборов, обеспечивающие защиту от электромагнитных помех корпуса картриджей, видео- и аудиокассет.

В текстильном оборудовании из углепластика делают конструкции прядильных агрегатов, узлы и детали ткацких станков, челноки ткацких станков,

валов и шкивов, силовые рамы, решетки веретена, бегунки (нитепроводники) и т.д.

В автомобилестроении – бензобаки, вкладыши шаровых опор, втулки оси маятника рулевой тяги, подшипники и другие детали узлов трения, работающие в условиях с ограниченной смазкой или без смазки, насосы, бамперы, уплотнительные, компрессионные кольца, детали подкапотного пространства автомобилей и т.д.

В медицинской технике и медицине – фиксаторы остеосинтеза при ортопедических операциях, датчики кардиографов, подшипники для бормашин и другие детали медицинского оборудования.

В спорте – роликовые коньки, велосипеды, футбольные бутсы, хоккейные клюшки, лыжный спорт (лыжи, палки, ботинки), ракетки для тенниса, основания для настольного тенниса, лезвия коньков, стрелы, оборудование виндсерфинга, моноласты.

Углерод-углеродные волокнистые композиционные материалы применяются в качестве высокотемпературной изоляции для замены канцерогенного асбеста; антикоррозионных покрытий и футеровок печей; узлов трения в гидротурбинных и судовых подшипниках; гибких и жестких электронагревателей; для производства компонентов и оснастки тепловых узлов вакуумных печей, в том числе для выращивания монокристаллов сапфира.

Трудно перечислить из-за большого многообразия все области практического применения пористых углеродных материалов (ПУМ). В структуре потребления до 40 % производимых активных углей используют в пищевой промышленности, до 30 % – в системах защиты органов дыхания (противогазы, респираторы и т.п.), до 15 % – в системах водоочистки. В медицине потребляется около 5 % производимых углей. Во всех перечисленных областях применения используется основное физико-химическое свойство ПУМ – большая поверхность, достигающая 2000 м²/г. Благодаря этому у таких ПУМ в яркой степени проявляются эффекты адсорбции: осветление сиропов, очистка воздуха от органических загрязнителей и т.д. На адсорбционных свойствах ПУМ основаны технологии разделения газов, в том числе разделение воздуха на азот и кислород. Применение активных углей как катализаторов составляет около 1 % объема их производства, тем не менее стоимость производимой «каталитической» продукции достигает 20 % стоимости всей продукции, производимой с исполь-

зованием активных углей. К наиболее типичным реакциям, катализируемым непосредственно пористым углеродом, можно отнести хлорирование (CO , SO_2 , C_2H_2), дегидрохлорирование ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$), окисление (H_2S , SO_2 , NO), дегидратацию ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, HCOOH), разложение (H_2O_2). Гораздо многообразнее спектр продуктов, которые можно получить с использованием катализаторов, представляющих собой частицы металла и его соединения, нанесенные на поверхность ПУМ. Практически весь спектр известных каталитических реакций может быть осуществлен на таких системах. Многие из них имеют важнейшее значение, без них сейчас немыслимо существование технологически развитого общества.

В настоящее время ПУМ представляют собой важнейший класс адсорбентов, катализаторов и носителей, промышленное производство которых измеряется многими сотнями тысяч тонн и непрерывно возрастает из-за расширения традиционных и появления новых областей применения. Среди них следует особо отметить процессы короткоциклового безнагревного адсорбционного разделения газов, наполнители контейнеров для хранения природного газа, тепловые машины, гидрометаллургию, гемосорбцию, носители каталитически активных компонентов и многое другое.

Работоспособность высокотемпературных электропечей в основном зависит от материалов нагревателей, токоподводов, теплоизоляции, контейнеров, силовых элементов. Высокотемпературные электропечи предназначены, в основном, для термообработки и спекания тугоплавких металлов (вольфрама, молибдена, ниобия, тантала) и сплавов на их основе, спекания оксидной керамики, синтеза и спекания порошков тугоплавких карбидов и нитридов, термообработки монокристаллических материалов типа фианита и лейкосапфира и др. Круг материалов и задач, требующих применения таких печей, в последние годы интенсивно расширяется, возникает необходимость дальнейшего повышения температуры печей, в частности, до $2500\text{ }^\circ\text{C}$ и выше.

В настоящее время в высокотемпературных электропечах для нагревателей и теплоизоляции обычно используются тугоплавкие металлы (ТМ): вольфрам и молибден, а также углеродные материалы как из традиционных сортов графита, так и из углеродных композиционных материалов. Основными требованиями к этим материалам являются стабильность служебных свойств и совместимость с окружающей средой, характеризуемая контактными реакциями и

взаимодействием с парами нагреваемых материалов и остаточными газами. Использование тугоплавких металлов в электропечи в основном ограничено температурой (1900 °С для молибдена и 2500 °С для вольфрама) и необходимостью высокого вакуума. На надежность работы нагревателей и теплоизоляции из ТМ влияют внутренние структурные изменения в материале, например, приводящая к хрупкому разрушению рекристаллизация, что особенно сказывается при использовании тонких нагревателей (толщиной 2 – 6 мм) и экранов (0,1 – 0,3 мм). Стабильность формы зависит также от деформации, которая определяется ползучестью. Неравномерность нагрева отдельных участков деталей из ТМ, особенно экранов, влияет на коробление. Кроме того, она зависит от неравномерности осаждения на экранах паров материала садки. Этим недостатком лишены углеродные композиционные материалы. По сравнению с традиционными сортами графита (ГМЗ, ППГ, МГ и др.) они обладают более высокой прочностью и стойкостью к ударным нагрузкам (в 3 – 5 раз), что позволяет изготавливать из них тонкостенные изделия, а также использовать для силовых элементов печей (подставки, поддоны, крепежные изделия и т. п.). Конструкции из углеродных композиционных материалов технологичны, сравнительно легко обрабатываются вручную и на обычных металлообрабатывающих станках. Производство элементов печей из тугоплавких металлов обычно требует специальных приспособлений для изготовления экранов, подогрева до 800 – 1200 °С для гибких вольфрамовых прутков и пластин при изготовлении нагревателей, токоподводов, крючков и др. При необходимости сварки вольфрама и молибдена она также представляет определенные трудности, в частности, необходима аргоно-дуговая сварка, специальные приспособления для фиксации свариваемых элементов. Все указанное существенно снижает выход годного и увеличивает расход дорогостоящих тугоплавких металлов при изготовлении печных конструкций.

Углеродные материалы в виде алмазных резцов и фрез используются для обработки цветных металлов, пластмасс, армированных композитов, тогда как при обработке стали углерод прилипает к режущей кромке кристалла и отрывается от неё осколками, портя резец. Высокая теплопроводность алмаза (выше, чем у серебра) помогает отводить тепло от обрабатываемого изделия и позволяет получать чистую, практически зеркальную поверхность обрабатываемого изделия.

Пироуглерод применяется для получения композиционных материалов. Углеродная матрица в композиционных материалах выполняет функцию передачи усилий на волокна, изоляции волокон друг от друга и от внешней среды. Область применения: объемное уплотнение графитовой теплообменной аппаратуры, электроды для химического спектрального анализа, материалы для работы в коррозионных жидких средах, высокотемпературные нагреватели, подвижные межпозвонковые имплантаты.

Высокие твердость и прочность, степень чистоты, стойкость к термическому воздействию, химическая инертность, слабая адгезия к расплавам металлов делают стеклоуглерод перспективным материалом для использования в металлургии, полупроводниковой технике и химической промышленности. Тигли и чаши из стеклоуглерода, отличающиеся высокой теплопроводностью и большим сроком службы, чем у графитовых тиглей, широко применяются в качестве лабораторной посуды при проведении химических анализов, а также для получения люминофоров, фторфосфатных и других стекол. Контейнеры, трубы, ампулы, пластины, стержни и другие изделия из стеклоуглерода используются при получении монокристаллов и особо чистых веществ в качестве различных нагревателей и излучателей, катодов и анодов в электрохимическом производстве. Стеклоуглерод имеет биосовместимость с живой тканью, что открывает широкие перспективы его использования в медицине и биологии.

В заключение следует сказать, что вышеперечисленные свойства углеродных материалов находят свое применение в соответствующих изделиях:

- электропроводные свойства – гибкие и жесткие электронагреватели, включая высокотемпературные для вакуумных печей; теплые полы; инфракрасные нагреватели; физиотерапевтические электроды; нагревательная лента; нагревательная ткань; обогреваемая одежда и покрывала; мощные термоэлектрические маты для прогрева бетона и труб; трехмерные катоды из войлока (3D электроды) – осаждение золота;

- электрохимическая защита трубопроводов – аноды;

- термостойкость и низкая теплопроводность – углеродные композиты для вакуумных печей; углеродный войлок для термоизоляции высокотемпературных печей; углеродные пористые плиты для термоизоляции печей; абляционные композиты; выращивание монокристаллов кремния; производство изделий из карбида кремния; тигли; тепловые экраны; ткань для поинта и фаершоу;

– высокая сорбционная активность – фильтры: доочистка питьевой воды; фильтрация водки; очистка пищевых кислот; нефтеловушки; регенерация гальванических растворов; очистка воздуха; защитная одежда от химических / отравляющих веществ; респираторы, противогазы; поглотители запаха; заживляющие салфетки для гнойных ран и ожогов; ионисторы (супер-конденсаторы);

– механические свойства (включая фрикционные и антифрикционные) – подшипники скольжения и узлы трения (углепластик УГЭТ, ФУТ, ЭПАН); фрикционные углеродные диски; детали твердо- и жидкотопливных ракетных двигателей из УУКМ; силовой бандаж для пресс-форм: формование изделий из карбида кремния и циркония; угленаполненные полиамиды и фторопласты (УПА, ФЛУВИС, СУПЕР-ФЛУВИС); крепежные изделия из УУКМ для тепловых узлов;

– химическая и биологическая инертность – БИО: салфетки для обработки тяжелых ожогов и гнойных ран; искусственные суставы и костные протезы из УУКМ; энтеросорбенты; ХИМ: Футеровка трубопроводов и емкостей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Современный мир не возможен без углеродных материалов и композитов на их основе. Практически все сферы жизни и деятельности человека связаны с углеродными материалами.

На сегодняшний день известно множество углеродных материалов и углерод-углеродных композиционных материалов. Однако научная мысль направлена на дальнейшее развитие, создание и применение их в быту и промышленности. Разработка новых более дешевых методов получения углеродных материалов, повышение качественных характеристик уже имеющихся композиционных материалов и создание принципиально новых материалов, к которым сегодня можно отнести нанокompозиты, углубление исследований, проводимых на стыке наук физики и химии – вот основные пути развития углеродной отрасли.

ИСПОЛЬЗУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Конкин А. А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия, 1974. 375 с.
2. Дядин Ю. А. Графит и его соединения включения // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т.6, № 10. С. 43 – 49.
3. Калашникова М. Ю. Дериватографическое исследование изделий из терморасширенного графита // Вестник ПГТУ. Проблемы современных материалов и технологий. Пермь. 2001. Вып. №7. С. 82 – 91.
4. Лихолобов В. А. Каталитический синтез углеродных материалов и их применение в катализе // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 5. С. 35 – 42.
5. Махорин К. Е., Кожан А. П., Веселов В. В. Вспучивание природного графита, обработанного серной кислотой // Хим. технология. 1985. № 2. С. 3 – 6.
6. Ярошенко А. П., Савоськин М. В. Высококачественные вспучивающиеся соединения интеркалирования графита – новые подходы к химии и технологии // Журнал прикладной химии. 1995. Т. 68, вып. 8. С. 1302 – 1306.
7. Изучение условий формования порошкообразных материалов без применения полимерных связующих / А. Н. Антонов, В. А. Тимонин, С. Д. Федосеев, Л. Ф. Макевнина // Химическая технология топлив. 1984. № 1 С. 114 – 117.
8. Анализ дериватограмм окисленного и вспученного графита / К. Е. Махорин, Н. Н. Заяц, С. С. Дончак, А. С. Сидоренко, И. Я. Пищай // Хим. технология. 1990. № 3. С.44 – 47.
9. Уббелоде А. Р., Льюис Ф. А. Графит и его кристаллические соединения: пер. с англ. М.: Мир, 1965. 256 с.
10. Фиалков А. С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект-Пресс, 1997. 718 с.
11. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Т.3: пер с англ. М.: Мир, 1988. С.18 – 22.
12. Phillips V. A. Metallographi. 1973. V. 6, № 4. P. 361.
13. Ядерный графит / С. Е. Вяткин [и др.]. М.: Атоимздат, 1967. С. 47 – 48.

14. Скрипченко Г. Б., Касаточкин В. И. Исследования механизма гомогенной и гетерогенной графитации // Структурная химия углерода и углей: сб. науч. трудов. М.: Наука, 1967. С. 67 – 77.
15. Furukawa K. // Nippon kessho cakkaischi. 1964. V. 6. P. 101.
16. Noda T., Ynagaki M. // Bull. Soc. Yapan. 1964. V. 37, P. 1534,
17. Yamaguchi T. // Carbon. 1964. V. 1. P. 535.
18. Чеканова В.Д., Фиалков А.С. Стеклоуглерод: получение, свойства, применение // Успехи химии. 1971. Т. XL, вып. 5. С. 778 – 805.
19. Фиалков А. С. Углеграфитовые материалы. М.: Энергия, 1979. 319 с.
20. Теснер П. А. Образование углерода из углеводородов газовой фазы. М.: Химия, 1972. 136 с.
21. Рабинович А. Л. Введение в механику армированных полимеров, М.: Наука, 1970. 482 с.
22. Пластики конструкционного назначения / под ред. Е. Б. Тростянской. М.: Химия, 1974. 246 с.
23. Термопласты конструкционного назначения / под ред. Е. Б. Тростянской. М.: Химия. 1975. 270 с.
24. Гуняев Г. М., Структура и свойства полимерных волокнистых композитов. М.: Химия, 1981. 232 с.
25. Скудра А. М., Булаве Ф. Я., Прочность армированных пластиков. М.: Химия, 1982. 213 с.
26. Металлополимерные материалы и изделия / под ред. В. А. Белого. М.: Химия, 1979. 312 с.
27. Наполнители для полимерных композиционных материалов. / под редакцией Г. С. Каца и Д. А. Милевски. М.: Химия, 1981. 736 с.
28. Гуль В. Е., Шенфиль Л. З. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984. 240 с.
29. Помогайло А. Д., Савостьянов В. С. Металлсодержащие мономеры и полимеры на их основе. М.: Химия, 1988. 384 с.
30. Композиционные материалы: справочник / под ред. Д. М. Карпиноса. Киев.: Наукова думка, 1985. 592 с.
31. Handbook of composites / Ed. Lubin G. New York. 1982. V. 1. P. 447.