

А. С. ФИАЛКОВ

УГЛЕГРАФИТОВЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ



А. С. ФИАЛКОВ

# УГЛЕГРАФИТОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ



МОСКВА «ЭНЕРГИЯ» 1979

ББК 31.23

Ф 48

УДК 621.315.56

В. С. ФИАЛКОВ

УГЛЕГРАФИТОВЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ

**Фиалков А. С.**

Ф 48 Углеродистые материалы.— М.: Энергия, 1979. — 320 с., ил.

В пер.: 1 р. 10 коп.

В книге дано описание зависимости структуры и свойств углеродистых материалов от их состава. Рассмотрены условия формирования материалов на основе нефтяного, пекового и сланцевого коксов, антрацита, натурального графита, сажи. Описаны процессы получения, структура и свойства новых видов материалов из пиролитического, стекловидного, волокнистого углерода. Рассмотрено формирование структуры и свойств углеродистых материалов на отдельных стадиях производства. Показано влияние отдельных операций переработки сырья.

Книга предназначена для инженеров и научных работников, занятых в области производства углеродистых материалов и их использования в электротехнике, металлургии, атомной энергетике, в химии и технике высоких температур.

Ф 30308-032  
051(01)-79 123-79. 2302020000

ББК 31.23

6П2.1.06

© Издательство «Энергия», 1979 г.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Основные тенденции развития современной техники характеризуются интенсификацией использования материалов: увеличением температур эксплуатации, качественным и количественным ростом удельных механических, электрических и тепловых нагрузок.

В создании новых материалов для указанных целей важное место занимают исследования и разработки композиций на основе углерода, объединяемых общим названием «углеграфитовые материалы».

Хорошие электроконтактные и электрофизические характеристики, химическая инертность, большая удельная поверхность (более тысячи квадратных метров на грамм), малая плотность и высокие прочности и модуль упругости, повышающиеся с ростом температуры, возможность широкого диапазона изменения электрического сопротивления — таков далеко не полный перечень уникальных свойств, которые делают углеграфитовые материалы незаменимыми в передовых отраслях науки и техники.

К числу наиболее важных изделий из углеграфитовых материалов относятся электроды для электротермических и электрохимических производств, особенно для производства электростали и алюминия, щетки для электрических машин, угольные блоки и другие виды изделий для ядерных реакторов, графитированные блоки для футеровки доменных печей и химической аппаратуры, теплообменники, осветительные, элементные и спектральные угли, аноды для выпрямителей, конструкционные детали, работающие в условиях высоких температур, антифрикционные детали, электроды топливных элементов, нагреватели, наполнители для пластмасс. Этот далеко не полный перечень изделий позволяет считать, что уровень их производства достаточно объективно определяет промышленный потенциал любой страны.

Широкое развитие производства углеграфитовых материалов было бы немислимо без проведения система-

тических научно-исследовательских работ по изучению структуры и свойств углеграфитовых материалов и условий их формирования. За последние годы число подобных работ резко возросло. \*

Настоящая книга имеет своей целью систематизировать результаты выполненных и опубликованных работ; при этом отдельные этапы изготовления углеграфитовых материалов будут рассмотрены как части взаимосвязанного процесса, в результате которого формируются их конечные свойства в зависимости от условий последовательно проходящих технологических операций. В книге описаны теоретические основы процессов технологии углеграфитового производства и свойства отдельных видов материалов из углерода. Основной принцип, положенный в основу работы, — не описание конкретных производственных технологических операций, а последовательное рассмотрение процессов, происходящих при формировании структуры и свойств углеграфитовых материалов.

Последний раз книга, касающаяся аналогичных вопросов, в значительной степени на сегодняшний день устаревшая, была издана автором в 1965 г. под названием «Формирование структуры и свойств углеграфитовых материалов».

\* В последующие годы было издано значительное число советских и иностранных работ, посвященных различным аспектам технологии и формирования структуры и свойств материалов из углерода. \*

В связи с этим представляется целесообразным выпуск настоящей книги, в которой обобщены эти работы.

Выражаю благодарность авторам, результаты работ которых были использованы в книге.

Особо благодарю всех товарищей, оказавших помощь в написании этой книги.

*Автор*

## ВВЕДЕНИЕ

Применение твердого углерода для промышленных целей началось у истоков человеческой цивилизации. Можно с уверенностью утверждать, что все основные этапы развития цивилизации связаны с производством углерода. Так, анализ чернил, использовавшихся в Египте в XVI в. до нашей эры, показал, что они изготовлены с применением ламповой сажи. Изобретение пороха в Китае также связано с применением сажи. Начавшееся 200 лет назад широкое использование твердого топлива как энергетического сырья явилось одной из основ промышленной революции того времени. Последовавшее далее бурное развитие металлургических процессов неизменно связано с применением углерода как восстановителя окислов железа и одного из важнейших компонентов чугуна и стали. Развитие электротехники также потребовало создания материалов из углерода. Первое применение угольных электродов из спрессованной и обожженной смеси порошкового древесного угля со смолой для создания электрической дуги (1803—1810 гг.) можно считать началом производства углеграфитовых материалов.

В 1846 г. был запатентован процесс производства угольных электродов из порошкового кокса и сахара. Обожженные электроды подвергались дальнейшей пропитке концентрированным раствором сахара и повторному обжигу. Сто лет спустя этот режим был повторен для получения высокоплотных углеграфитовых материалов.

Получение искусственного графита нагреванием до высоких температур различных углеродистых веществ относится к 1893—1896 гг. Промышленный выпуск искусственного графита был организован в 1897 г. Е. Ачесоном [В-1] в печах его конструкции.

В России производство углеграфитовых изделий впервые было организовано в 1878 г. в г. Кинешме русским

изобретателем А. И. Бюксенмейстером. Это время соответствует началу промышленного производства электроугольных изделий на Западе. В 1880 г. А. И. Бюксенмейстером было начато изготовление угольных электродов для электрических свечей Н. Н. Яблочкова. А. И. Бюксенмейстером и Ф. Карре [В-2] были предложены основные операции производства углеграфитовых материалов: прокаливание, измельчение, смешение, прессование (в пресс-форме и выдавливанием) и обжиг. В дальнейшем А. И. Бюксенмейстер получил путем обугливания одного из видов морской травы угольное волокно для ламп накаливания и явился, таким образом, одним из родоначальников развития исследований и производства углеграфитовых волокон.

В 1899 г. был введен в эксплуатацию Кудиновский завод «Электроугли», производивший угольные электроды для гальванических элементов, электрощетки, осветительные угли для прожекторов и кинематографа. Оба завода не полностью удовлетворяли потребности страны в углеграфитовых изделиях. Часть их ввозилась из-за границы.

После Великой Октябрьской социалистической революции развитие производства углеграфитовых изделий обуславливалось потребностями индустриализации страны. В годы, предшествовавшие Великой Отечественной войне, были построены новые заводы по производству угольных блоков и электродных масс для алюминиевой промышленности, угольных и графитированных электродов различного назначения. Было освоено массовое производство электрографитированных электрощеток и металлографитных изделий.

Во время Великой Отечественной войны были организованы новые производства углеграфитовых изделий, обеспечивавшие потребности фронта и тыла в жизненно важной продукции — в графитированных и угольных электродах и массах для производства качественных сталей и алюминия, электрощетках для танковых генераторов и двигателей, уплотнительных материалах.

В послевоенные годы резко возросло производство ранее освоенных видов продукции и были созданы новые материалы и изделия, необходимые для развития атомной, авиационной и электротехнической отраслей промышленности. Было разработано и организовано производство ядерного графита, электрощеток для авиа-

ционных генераторов и преобразователей, работающих в условиях больших высот, а также для крупных электрических машин с тяжелыми условиями коммутации, графитированных анодов для ртутных выпрямителей, спектрально-чистых материалов и изделий, угольных и графитированных электродов диаметром до 750 и 555 мм соответственно, новых видов антифрикционных материалов, киноуглей.

Дальнейшее развитие современной техники невозможно без совершенствования свойств и получения новых видов материалов из углерода. Это связано с возрастающими требованиями к качественным сталям, электрошлеткам для электрических машин новых типов, конструкционным жаропрочным материалам, химическим источникам тока.



## Часть первая

# СИСТЕМАТИКА ЗАВИСИМОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ОТ ИХ СОСТАВА

## ГЛАВА ПЕРВАЯ

### ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

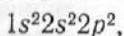
Углеродистые материалы и изделия изготавливаются из веществ, имеющих предельно обуглероженную структуру.

Широкое разнообразие свойств рассматриваемого класса материалов определяется рядом особенностей в дисперсной и молекулярной структурах. К их числу следует отнести размеры и конфигурацию частичек, развитие пространственного упорядочения двумерных сеток углеродных атомов, кристаллографическую текстуру, микроструктуру, структуру пор, размеры контактной поверхности, химические связи как в отдельных частичках, так и между компонентами, составляющими материал.

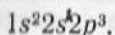
Атом углерода имеет два электронных слоя, в которых находятся шесть электронов. Два электрона находятся в слое, расположенном ближе к ядру (K-слое), и четыре электрона во втором электронном слое (L-слое). В соответствии с принципами квантовой механики состояние электрона определяется четырьмя квантовыми числами:  $n$  — главным квантовым числом,  $l$  — орбитальным квантовым числом, характеризующим момент количества движения электрона, а также  $m$  — магнитным и  $s$  — спиновым квантовыми числами.

Условное обозначение электронного состояния записывается следующим образом. Главное квантовое чис-

ло  $n$  записывается впереди цифрой, орбитальные квантовые числа, равные 0, 1, 2, 3 и т. д., обозначаются соответственно  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$  и др. Число электронов, имеющих одинаковые значения  $n$  и  $l$  и разные значения  $m$  и  $s$ , указывается цифрой, которая записывается как показатель степени. Следуя этому правилу, строение электронных оболочек атома углерода можно записать в виде



где 1 — значение главного квантового числа  $n$ ;  $s$  — значение орбитального квантового числа, равное нулю; цифра 2 в показателе степени указывает на два электрона в этом состоянии; следующая цифра 2 — главное квантовое число двух электронов, находящихся в наружном слое, также имеющих значение орбитального квантового числа, равное нулю;  $2p^2$  указывает на наличие двух электронов с главным квантовым числом 2 и орбитальным квантовым числом 1, обозначаемым  $p$ . Согласно квантовомеханическим представлениям в нейтральном атоме углерода имеются два неспаренных электрона в  $p$ -состоянии. На самом деле углерод четырехвалентен. Строение электронных слоев четырехвалентного атома углерода записывается в виде



Электронные слои  $s$ - и  $p$ -электронов имеют различные пространственные конфигурации:  $s$ -электрон шаровую и  $p$ -электрон форму объемной восьмерки. Образование связей атома углерода с другими атомами должно происходить за счет трех  $p$ -электронов и одного  $s$ -электрона. Следовательно, одна из связей должна отличаться от трех других. Это реализуется путем образования четырех одинаковых «гибридных» электронных орбит ( $sp^3$ -гибридизация).

Известны два вида связей между электронами. Простая ковалентная называется  $\sigma$ -связью, а электроны, которые ее образуют,  $\sigma$ -электронами. Связи, образуемые электронными облаками, располагающимися перпендикулярно плоскости молекулы, называются  $\pi$ -связями, а образующие эти связи электроны  $\pi$ -электронами.

Три различных сочетания  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей образуют три валентных состояния атомов углерода.

Первое валентное состояние, т. е.  $sp^3$ -гибридизация, соответствует четырем  $\sigma$ -связям, полученным при взаимодействии одного  $s$ -электрона и трех  $p$ -электронов.

В этом состоянии находятся связи атомов углерода в идеальной структуре алмаза.

Второе валентное состояние образуется из трех  $\sigma$ -связей и одной  $\pi$ -связи. Из четырех валентных электронов три  $\sigma$ -связи образуются с гибридизацией электронов, а  $\pi$ -связь с участием негибридизованного  $\pi$ -электрона. Поскольку гибридизованы один  $s$ -электрон и два из трех  $p$ -электронов, второе валентное состояние определяется как  $sp^2$ -гибридизация. В этом валентном состоянии находятся молекулы этилена, ароматических соединений и гексагональные графитовые плоскости.

Третье валентное состояние, т. е.  $sp$ -гибридизация образуется из двух  $\sigma$ -связей и двух  $\pi$ -связей. Гибридизованы один  $s$ -электрон и один  $p$ -электрон, которые участвуют в образовании  $\sigma$ -связей. Два других  $p$ -электрона образуют две  $\pi$ -связи. В третьем валентном состоянии находятся молекулы с тройной связью, в частности ацетилен. Возможно, и это экспериментально доказано, линейно-полимеризованное состояние углеродных атомов в углеродных веществах (см. гл. 8).

Исследование и количественная оценка распределения этих связей могут оказаться весьма плодотворными при изучении механизма формирования свойств углеграфитовых материалов [2-32].

На протяжении многих лет углеграфитовые материалы изготавливаются в основном без активного, т. е. соответствующего заданному, изменения свойств структуры. Оценка достигаемых изменений проводится прямыми определениями конечных требуемых от изделий параметров. Это значительно ограничивает возможности создания материалов с новыми свойствами. Кроме того, как известно, серьезно осложняет производство большинства углеграфитовых материалов особенно электротехнического и конструкционного назначения недостаточная воспроизводимость свойств углеграфитовых изделий.

Очевидно, и об этом свидетельствует вся практика других областей материаловедения, пути повышения стабильности параметров и возможности получения материалов с новыми свойствами открываются при разработке и исследовании методов регулирования свойств структуры в заданных пределах.

За последние годы в связи со значительным развитием выпуска новых видов углеграфитовых материалов:

пироуглерода, стеклоуглерода, углеродного волокна, пе-  
ноуглерода — изучение путей формирования структуры  
и свойств далеко вышло за рамки представлений об  
углеграфитовых материалах как о классе дисперсных  
структурированных систем. Вместе с тем большое число  
выпускаемых материалов и изделий относится именно  
к этому классу структур. Их образование и свойства  
обусловлены соответствующей концентрацией дисперс-  
ной фазы, развитием ее поверхности, а также конфи-  
гурациями дисперсных частичек. Известны, например,  
системы, имеющие малое содержание наполнителей, но  
структурированные вследствие сильной анизодиаметрич-  
ности или дисперсности частичек.

В процессе формирования углеграфитовых материа-  
лов до спекания следует предполагать образование  
смешанных коагуляционно-конденсационных структур.  
Согласно классификации П. А. Ребиндера [1-1] отли-  
чительным признаком коагуляционных структур явля-  
ется сцепление частичек силами Ван-дер-Ваальса через  
прослойки среды. Средой в углеграфитовых компози-  
циях является в большинстве случаев связующее: пеки  
и смолы, которые сами представляют собой коагуля-  
ционные системы с различной степенью развитости  
структуры. Конденсационные или коагуляционно-конден-  
сационные структуры имеют химические связи между  
частичками при развивающейся пространственной поли-  
меризации. Очевидно, что уже в процессах смешения  
углеродистых частичек с жидким связующим происходят  
окислительно-восстановительные взаимодействия и дру-  
гие процессы, приводящие к возникновению химических  
связей. В дальнейшем после спекания образуются чисто  
конденсационные структуры.

Анализ углеродистых частичек нефтяного и пекового  
коксов, саж, рафинированных графитов, пирографита,  
графитированных волокон, используемых при изготов-  
лении углеграфитовых материалов, показывает, что они  
близки по химическому составу. Несмотря на это хо-  
рошо известно, что заменить, например, графит сажей  
или нефтяной кокс коксом из поливинилиденхлорида не  
представляется возможным вследствие резких различий  
фактически по всем перечисленным выше показателям  
структуры.

Порошковые компоненты углеграфитовых материа-  
лов в зависимости от их назначения и условий форми-

рования имеют размеры частичек менее 50 мкм вплоть до размера молекул. Такой значительный разброс по дисперсности имеют все виды используемых углеграфитовых порошков. Однако в производстве применяются в основном крупнодисперсные порошки коксов и графитов с размером частичек от 1 мкм до 1 мм и сажи, частички которых имеют размер менее десятых долей микрометра, т. е. размер коллоидных частичек. Корреляционные связи, обычно наблюдаемые между свойствами материалов и дисперсностью исходных порошков, показывают зависимость параметров не от абсолютных размеров частичек, а от распределения их в исследуемой системе по размерам.

Учитывая вышесказанное, представляется весьма актуальным систематическое исследование зависимости структуры и свойств углеграфитовых композиций от их состава.

## ГЛАВА ВТОРАЯ

### СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ КОКС — СВЯЗУЮЩЕЕ

#### 2-1. ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИЙ НЕФТЯНОЙ КОКС — СВЯЗУЮЩЕЕ ОТ ИХ СОСТАВА

Влияние состава на свойства смесей нефтяной кокс — пек рассмотрено в [2-1]. Смесей характеризовались предельным напряжением сдвига  $\Theta$  и удельным электрическим сопротивлением  $\rho$  (рис. 2-1).

Характер изменения плотности ( $D$ ) спрессованных, спеченных и графитированных образцов в зависимости от содержания каменноугольного пека показан на рис. 2-2. Такая форма кривых, смещающихся по оси абсцисс и изменяющих только наклон ветвей, сохраняется для всех исследованных смесей. Очевидно, что максимум плотности соответствует точкам на нисходящей ветви кривой  $\Theta$  на рис. 2-1.

Данное обстоятельство объясняется следующим образом. В процессе смещения углеродистых частичек со связующим происходит в первую очередь адсорбция на

поверхности частичек селективно-сорбированных компонентов связующего. Образующийся на поверхности частичек структурированный адсорбционный поверхностный слой имеет худшие пластические свойства по сравнению со связующим, находящимся в объеме. Однако существовавшее ранее представление о том, что поверхностные слои твердообразны, экспериментально не подтверждено.

Наибольшая структурная прочность системы достигается при заполнении поверхности частичек, равном примерно 0,3—0,5, так как полное заполнение монослоя приводит к их стабилизации и препятствует развитию пространственной структуры.

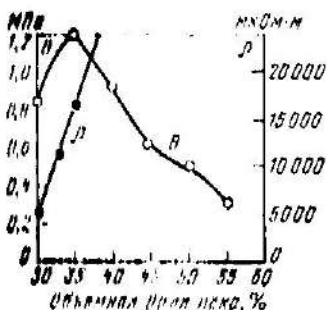


Рис. 2-1. Зависимость предельного напряжения сдвига  $H$  и электрического сопротивления  $\rho$  от состава смеси кокс-пек [2-1].

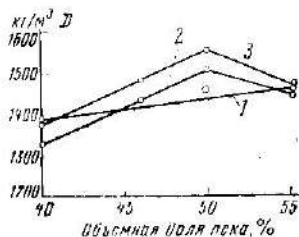


Рис. 2-2. Зависимость плотности ( $D$ ) спрессованных (1), спеченных (2) и графитированных (3) образцов от содержания среднетемпературного каменноугольного кокса.

По данным П. А. Ребиндера [2-2] тонкие адсорбционные пленки полимера имеют при малых деформациях область пропорциональности деформации напряжению (модуль упругости). Модуль возрастает с уменьшением толщины пленки. Уменьшение расчетной толщины пленки каменноугольного кокса с 6 до 5 мкм вызывает увеличение предела текучести пекококсовой массы в 5—6 раз. Условия переработки масс, как это будет показано ниже, требуют применения различных количеств связующего, создающего на частичках коксов пленки различной толщины. Если пренебречь ошибками расчета, а также объемом связующего, заполняющего поры

между частичками, то можно считать, что расчетная толщина пленок связующего находится в пределах десятых долей микрометра при использовании смесей тонких фракций кокса с каменноугольным пеком для производства электродов, 5—10 мкм при производстве графитированных электродов [2-3] и около 13—15 мкм при изготовлении анодной массы [2-4]. Весь этот интервал толщин находится в пределах, соответствующих так называемым пристенным слоям полимеров с рассматриваемыми в настоящем параграфе особенностями.

Толщина пристенных слоев находится в интервале 1—20 мкм и, по мнению Ю. М. Малинского [2-5], соизмерима с размером частички. С ростом дисперсности толщина этих слоев снижается, что показано в работе [2-1]. Об этом свидетельствуют и физические свойства тонких пленок битума [2-6]. Как было установлено, с увеличением толщины пленки вначале наблюдается рост, а затем весьма резкое падение ее прочности. По мере приближения к твердой поверхности в граничном слое растет содержание асфальтенов и смол. Повышенная структурная прочность тонких пленок связующего на поверхности коксовых частичек объясняется образованием структурированных оболочек.

Микроскопические исследования распределения пека показали [2-7], что наиболее мелкие частички угля при смешении и вальцевании образуют связующую смесь, распределяющуюся между крупными частичками. Тот же эффект повышения пластичности массы наблюдался в работе [2-8] при увеличении в смеси количества частичек размером менее 50 мкм. В связи с этим создание реологической модели углеродистых порошковых смесей со связующим чрезвычайно усложнено. При этом следует учесть сложность оценки реологических свойств связующих без добавок порошка, связанную с исключительной чувствительностью деформаций к температуре, времени, составу, степени полимеризации входящих компонентов, способности образовывать мономолекулярные химические связи в структуре.

Повышенное содержание относительно высокомолекулярных смол и асфальтенов у поверхности частичек объясняется фильтрацией в их поры части низкомолекулярных компонентов и обогащением тонких слоев высокомолекулярными компонентами. В результате на-

блюдается повышение механической прочности и предельного напряжения сдвига системы. Повышение концентрации  $\beta$ -фракции связующего в слоях, прилегающих к поверхности частичек, как показано ниже, приводит к увеличению выхода кокса из связующего вследствие реакций конденсации функциональных групп на поверхности частичек и в  $\beta$ -фракции. Дальнейшее увеличение толщины слоев обуславливает сохранение группового состава связующего с удалением от поверхности частичек. Очевидно, что в зависимости от размеров пор и их объемов в частичках будут наблюдаться различные эффекты изменения группового состава связующего в прилегающих к поверхности оболочках. Об этом свидетельствуют данные об изменении вязкости композиций, полученных из порошков нефтяного кокса, с почти одинаковой удельной поверхностью и разными объемами переходных и макропор (табл. 2-1).

Таблица 2-1

**Влияние объемов переходных и макропор частичек нефтяных коксов одинаковой дисперсности на вязкость композиций кокс—связующее (КБ:Б)**

Наименование кокса	Объем пор, см <sup>3</sup> /г, с радиусом, нм				Вязкость, Па·с, при температуре, °С		
	менее 10	10—10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup> —10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup> —10 <sup>4</sup>	100	105	110
Крекинговый	0,024	0,016	0,024	0,048	$3,71 \cdot 10^3$	$1,80 \cdot 10^3$	$1,33 \cdot 10^3$
Пиролизный	0,021	0,012	0,016	0,030	$2,26 \cdot 10^3$	$1,08 \cdot 10^3$	$0,66 \cdot 10^3$

В соответствии с этими данными пластические свойства масс определяются видом применяемого кокса. Так, определенная по МРТУ 48-13-24-66 пластичность анодной массы, изготовленной из пекового кокса, в 2 раза выше, чем массы, полученной из нефтяного кокса, что объясняется большим объемом пор у последнего [2-8].

Изложенное выше показывает, сколь неоднородно в физико-химическом отношении связующее, находящееся в местах контакта частичек и в пустотах между ними. Наибольшая когезионная прочность связующего достигается при этом в приконтактных участках. Предел



прочности  $\sigma$  при разрыве цементирующей пленки согласно [2-9] вычисляется из уравнения

$$\sigma = \frac{1}{\alpha} \left( \frac{\zeta}{\beta} - S \right), \quad (2-1)$$

где  $\zeta$  — теоретическая когезия адгезива;  $\beta$  — коэффициент концентрации напряжений;  $\alpha$  — аналогичный коэффициент, существующий по причине различия между механическими свойствами адгезива и подложки;  $S$  — остаточное напряжение.

Кроме отмеченных различий в пористой структуре, уместно отметить также и определенную структурную и химическую неоднородность поверхности углеродных частичек. Так, поверхность сажи имеет участки различной лиофильности, что, как будет показано ниже, оказывает влияние на образование сажевых агрегатов.

Ф. Уокер [2-10] идентифицировал более пяти различных мест на поверхности углеродистых частичек, относящихся по-разному к хемосорбции кислорода. Имеются также экспериментальные доказательства неоднородной структуры частичек нефтяного кокса, полученные в результате исследования в оптическом и электронном микроскопах.

Лиофобно-лиофильная мозаичность поверхности определяет процесс формирования структур, представляющих собой сочетание коагуляционных структур частичек и структуры связующего. Частички в структуре контактируют через лиофобные участки, а связующее ориентировано на лиофильных участках. В такой структуре связующее претерпевает изменения, которые отличаются от изменений, происходящих в скоплениях связующего, не связанного с образующейся структурой.

В случае грубодисперсных частичек кокса подобное мозаичное строение поверхности вызывает различие в условиях температурной перестройки слоев связующего при нагревании, в способности к трехмерному упорядочению при температурах графитации и гетерогенность образующихся структур. По данным микроструктурных исследований в зависимости от активности взаимодействия поверхности частичек и связующего изменяется соотношение участков с различной степенью травления.

Изменение соотношения лиофильных и лиофобных участков на поверхности частичек приводит к изменению прочности смесей до спекания. Оптимальным это соот-

пошение считается равным 0,3—0,5. Каждое взаимное столкновение частичек по лиофобным участкам (по-видимому, не смачиваемым связующим) вызывает образование прочных межчастичных контактов. С другой стороны, рост лиофильных участков повышает плотность прессовки, что также увеличивает прочность смесей как вследствие общего роста контактной поверхности, так и за счет сохранения достаточной площади лиофильно-лиофобных контактов. При полной лиофилизации поверхности прочность смесей падает (правая часть кривой  $\Theta$  на рис. 2-1). Соотношения между лиофобными и лиофильными участками на поверхности углеграфитовых порошков не могут быть для всех случаев одинаковыми. Например, для сажепечковых смесей это отношение должно быть максимальным, так как поверхность, занятая коагуляционными центрами, должна быть максимальной для образования компактных агрегатов частичек (гл. 3). В других случаях при необходимости создания низкопористых плотных тел это соотношение должно резко снижаться.

Проникновение части связующего в поры обуславливает рост выхода кокса. Миграция связующего в поры без его предварительного селективного разделения на составные группы, отличающиеся размерами входящих в их состав молекул, также способствует увеличению выхода кокса. Это обстоятельство объясняется создающимися в данном случае условиями более длительного пребывания улетучивающихся продуктов в объеме образца. Поскольку в большинстве случаев связующим пропитываются лишь поверхностные слои, создается гетерогенная структура частичек, которая остается и после графитации.

Объем модифицированной структуры частичек определяется дисперсностью. Чем выше дисперсность, тем большая часть порошка изменяет свою структуру под влиянием взаимодействующего с ним связующего.

А. С. Колбановская и Н. В. Михайлов [2-11], изучившие влияние природы поверхности каменного материала на когезионную прочность тонких слоев битума, показали ее зависимость от характера хемосорбционного взаимодействия минерального материала со связующим. Было установлено, что при наличии нейтральной минеральной подкладки по мере уменьшения слоя битума (от 20 до 5 мкм) его когезионная прочность снижается

на 30—40%. Использование активной поверхности приводит к обратному явлению — резкому возрастанию когезии всех битумных материалов с уменьшением толщины пленки от 10 до 5 мкм. Указанные различия объясняются следующим образом. При наличии активной поверхности вследствие ее хемосорбционного взаимодействия с битумом наблюдается ориентационный эффект, сопровождающийся именно в тонких слоях ростом когезионной прочности. При взаимодействии с нейтральной поверхностью этого не происходит и с уменьшением толщины пленки происходит разрушение структуры слоя и как следствие падение когезионной прочности.

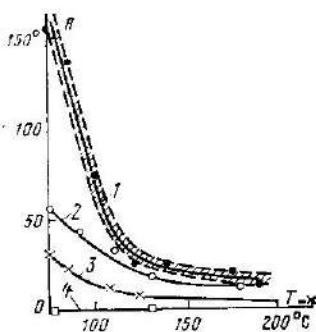


Рис. 2-3. Зависимость угла смачивания прокаленного кокса среднетемпературным пеком от температуры [2-13].

1 — необработанный кокс; 2 — обработанный креозотовым маслом; 3 — обработанный антраценовым маслом; 4 — обработанный ацетоном.

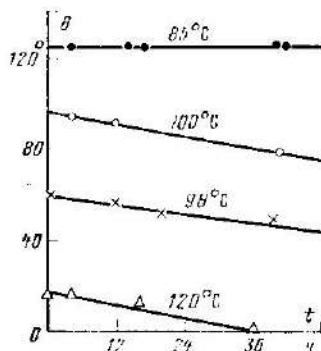


Рис. 2-4. Влияние времени выдержки при постоянной температуре на угол смачивания прокаленного кокса среднетемпературным пеком при различных температурах смачивания [2-13].

В прямой связи с активностью поверхности по отношению к связующему находится смачиваемость. При усилении адсорбционного взаимодействия полимера и поверхности смачиваемость увеличивается. Последняя же определяет термодинамическую работу адгезии, т. е. работу, необходимую для отрыва двух частичек. Согласно [2-12] работа адгезии  $W_{ад}$  на единицу площади, которую надо затратить для разделения поверхностей твердое тело — жидкость, определяется краевым углом смачивания  $\theta$  и поверхностным натяжением жидкости  $\gamma_L$ :

$$W_{ад} = \gamma_L (1 + \cos \theta). \quad (2-2)$$

Это выражение нуждается в поправке на значение разницы поверхностных энергий твердого тела без адсорбированного слоя жидкости и с адсорбированным слоем. Наличие на поверхности адсорбированного слоя связующего, возникающего при увеличении температуры ( $T$ ) и времени ( $t$ ) смачивания (рис. 2-3, 2-4), резко снижает поверхностную энергию твердого тела и соответственно повышает смачиваемость его поверхности [2-13]. При полном смачивании работа адгезии равна  $2\gamma_L$ , с уменьшением смачивания работа адгезии уменьшается.

Приведенное выражение о работе адгезии относится к жидкому адгезиву. Очевидно, что после отверждения связующего  $\gamma_L$  изменяется, вследствие чего приведенное выше уравнение может дать только качественное представление о прочности адгезионной связи, когда связующее в жидком состоянии. Кроме того, учитывая полимерный характер связующего, нельзя проводить полную параллель между низкомолекулярными жидкостями и находящимся в жидком состоянии полимером. Это объясняется тем, что свободная энергия смачивания полимером твердой поверхности меньше, чем при смачивании низкомолекулярной жидкостью, вследствие расхода части энергии на разрушение структуры полимера при его взаимодействии с поверхностью.

Имеются данные, свидетельствующие об определенной корреляции между термодинамической работой адгезии и механическими параметрами адгезии, определяемыми методами отрыва. Смачивание углеграфитовых поверхностей каменноугольным пеком изучалось в [2-14]. В этой работе получены коэффициенты зависимости между углом смачивания при  $200^\circ\text{C}$  и пределом прочности при сжатии, плотностью и пористостью электродов Зодерберга. Эти коэффициенты корреляции равны  $-(0,94 \text{ } 0,70)$ ;  $-0,78$ ;  $-0,87$  соответственно.

Таким образом, приведенные свойства находятся в обратной зависимости от угла смачивания. Авторы объясняют это обстоятельство более полным заполнением связующим пор коксовых частичек, закупоркой при нагревании выходов из поровых каналов продуктами разложения летучих и в результате этого повышенной трещиноватостью обожженных электродов.

Механические свойства углеграфитовых материалов при увеличении смачиваемости частичек связующим возрастают.

Угол смачивания косвенно характеризует развитие активных функциональных групп на поверхности углеграфитовых частичек.

Сильное влияние на смачивание оказывает предварительная обработка поверхности частичек прокаленного кокса жидкими растворителями пека, например антраценовым маслом или ацетоном (рис. 2-3), параами керосина и углеводов [2-15], а также поверхностно-активными веществами, например олеиновой кислотой, неионогенными поверхностно-активными добавками типа ОП-7 [2-1]. Данное обстоятельство связано, по-видимому, с исчезновением ориентированных на поверхности частичек слоев связующего, препятствующих его растеканию по поверхности, и обуславливает снижение необходимого для формования количества связующего.

Исследованиями Ю. С. Липатова [2-12] установлено, что при взаимодействии полимерного вещества с твердой поверхностью следует учитывать изменения, происходящие не только в его приконтактных участках, но и во всем объеме. Они выражаются в формировании надмолекулярных структур и характере их взаимного расположения. Последнее проявляется, в частности, в изменении температуры стеклования полимера, а также в снижении скорости релаксации композиционных материалов. Это особенно хорошо видно при взаимодействии твердой поверхности с функциональными группами полимеров. Вместе с тем релаксационные процессы сопровождают все этапы формирования углеграфитовых материалов, начиная от получения смесей и кончая их высокотемпературной обработкой. Характерной особенностью этих процессов является то, что отдельные объемы материала вследствие ряда различий (структурных, ориентации частичек и полимерного связующего, объемно-напряженного состояния, предельного напряжения сдвига, структуры пор) имеют разное время релаксации.

Электронно-микроскопические исследования структуры полимеров, наполненных частичками с поверхностями, взаимодействующими с очень небольшой частью функциональных групп полимерных макромолекул и не взаимодействующими с ними, показали, что когезионная прочность и другие механические свойства полимерных пленок в последнем случае резко снижаются. Вместе с тем образующиеся надмолекулярные структуры являю

поверхностей частичек отличаются от удаленных от них в зависимости от природы поверхности.

Возникновение хемосорбционного взаимодействия между поверхностью порошковых углеродистых частичек и связующим весьма важно не только с точки зрения изменения когезионной прочности, но и, как показано в гл. 4, определяет структурно-механические свойства углеграфитовых материалов, формирующиеся на различных стадиях их переработки. В связи с этим регулирование количества и вида активных химических групп на поверхности коксовых частичек, т. е. их химическое модифицирование, оказывает большое влияние на формирование структуры и свойств углеграфитовых материалов. Этот вопрос детально разбирается в гл. 3, посвященной систематике структуры и свойств сажепечных композиций. Здесь отметим лишь, что, изменяя свойства поверхности коксовых частичек путем их газового или жидкого окисления или вибропомолом, можно регулировать формирование структуры и свойств материала.

С другой стороны, изменением физико-химических свойств связующего можно также добиться получения заданных параметров материалов.

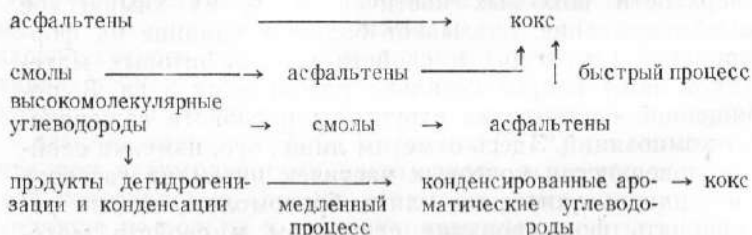
Прессование электроугольных композиций основывается на взаимном заклипывающем действии частичек формируемого материала. Эффективность этого процесса достигается при высоком реактивном давлении стенок формирующего инструмента на материал. Очевидно, что оно тем больше, чем пластичнее формируемая композиция. Вследствие чрезвычайно низкой пластичности кокса боковое реактивное давление стенок, например прессформы, определяется пластифицирующими свойствами связующего. Успешное формирование материала возможно, по-видимому, лишь при удовлетворительных пластифицирующих свойствах связующего, которые могут наблюдаться только в композициях, содержащих его в количествах, значительно превышающих необходимое для получения насыщенных адсорбционных пленок.

Повышение пластичности композиции с увеличением содержания пека влияет на изменение плотности образцов и их физико-механических параметров [2-1].

## 2-2. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ НЕФТЯНОГО КОКСА НА СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Под понятием «нефтяной кокс» подразумевается весьма большая серия продуктов глубокого термического крекинга тяжелых нефтяных остатков, получаемых при температурах от 450 до 550°C и давлении от  $10^5$  до  $6 \cdot 10^5$  Па [10-17].

Согласно М. Д. Тиличеву [2-17] схематически процесс получения нефтяного кокса может быть представлен следующим образом:



Коксование при переработке нефти и нефтяных продуктов применяют в основном для удаления нефтяных остатков, образующихся при перегонке сырой нефти.

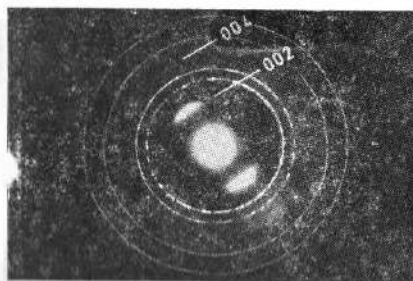
Имеются случаи специального производства нефтяного кокса на нефтеперерабатывающих заводах. С этой целью для коксования используется ароматический декант, образующийся при пиролизе нефтепродуктов, или применяется крекинг специально для получения вязкой остаточной смолы, перерабатываемой в нефтяной кокс так называемой игольчатой формы. Для менее ответственных целей нефтяной кокс производят из смеси остатков термического крекинга (без масляных мазутов) с добавлением других относительно малоценных продуктов, например асфальтеновых остатков производства смазочных масел. Имеющиеся данные показывают, что изменение исходного сырья определяет ряд физических и химических свойств нефтяного кокса и, что особенно важно, их стабильность.

Высокое качество нефтяного кокса определяется наличием сырой нефти с требуемыми показателями, в первую очередь с ограниченным до 1% содержанием серы, применением нефтей определенных молекулярной структуры и состава с заданными соотношениями асфальтеновых, нафтеновых и парафиновых компонентов. Кокс с лучшей способностью к графитации, а следовательно,

с повышенной электрической проводимостью получается при содержании ароматических соединений в сырье для коксования более чем 60% [2-18]. Наименее желательное присутствие в сырье для коксования большого количества асфальтированной фракции, содержащей весьма реакционноспособные соединения, образующие при коксовании рыхлые неориентированные слабо графитирующиеся структуры коксов.

Структура образующегося кокса зависит от времени нахождения продуктов коксования в пластическом со-

Рис. 2-5. Дифрактограмма от частицы мезофазы, в которой слои расположены параллельно падающему рентгеновскому лучу. Дуги линий (002) и (004) указаны стрелками [2-19].



стоянии. Чем выше это время, тем вероятнее ориентация образующихся и растущих при температуре 350—500°C жидких сферических частичек анизотропной структуры [2-19] диаметром до 1 мкм. Эти частички нерастворимы в пиридине и хинолине. Наблюдения их в поляризованном свете, особенно частичек малых размеров, показывают ярко выраженную оптическую анизотропию. Микродифракционные исследования их ультратонких срезов также позволили установить предпочтительную ориентацию молекулярных слоев.

На типичной дифракционной картине, приведенной на рис. 2-5, видно наличие дуг от рефлекса 002 с пиком интенсивности, соответствующим межслоевому расстоянию 0,347 нм. На основании результатов микродифракционных исследований, а также изучения инфракрасных спектров можно считать, что рассматриваемые жидкие сферические образования, названные Д. Бруксом и Д. Тейлором [2-19] мезофазой, представляют собой полиядерные ароматические углеводороды с компланарной конфигурацией с относительной молекулярной массой около 1650.



Эта жидкокристаллическая структура по своей морфологии и стадиям образования близка к описанным в литературе жидким кристаллам в полимерах [2-16, 14-1], в которых закладывается вся последующая программа формирования надмолекулярной структуры и которые представляют собой, по выражению С. Я. Френкеля [14-1], «заготовку кристаллической структуры в твердом состоянии». Данная заготовка представляет собой гетерофазную флуктуацию в аморфной фазе, сохраняющую ориентированное состояние при плавлении.

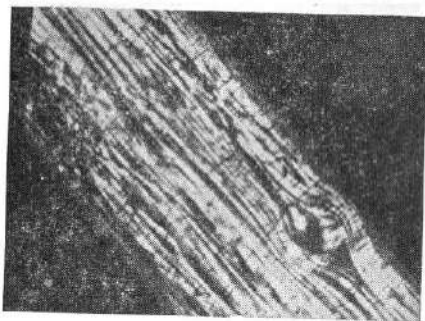


Рис. 2-6. Микроструктура нефтяного кокса, полученного из пиролизной смолы, обогащенной мезофазой.

Вместе с тем, как показывают последние исследования, мезофаза в связующем, обладая многими свойствами жидких кристаллов, соответствует им не полностью, т. е. она не эквивалентна жидким кристаллам в обычном понимании этого слова.

Явно выраженная площадка сигнала электронного парамагнитного резонанса, соответствующая температурному интервалу существования мезофазы [2-21], свидетельствует о ее пониженной способности к рекомбинациям и в связи с этим относительно меньшей вероятности образования поперечных связей. Следовательно, регулирование режима коксования в узком температурном интервале 410—435°C может привести к существенным изменениям структуры и свойств кокса и графитированного материала. На рис. 2-6 приведена микроструктура кокса, полученного из пиролизной смолы, обогащенной мезофазой, путем выдерживания смолы при температуре около 410°C и последующего коксования. На микрофотографии видна хорошо ориентированная волокнистая структура с вытянутыми в направлении

волокна порами. Это соответствует хорошо выраженной текстуре кристаллов, составляющих волокна кокса, которая находится в связи с фактором формы частичек. Чем больше этот фактор, тем выше структурная анизотропия кокса.

В общем виде образование графитирующегося кокса можно представить следующими пятью стадиями [2-22]:

1) образование компланарных молекул в результате реакций, происходящих в жидкой фазе;

2) параллельное расположение этих молекул вследствие дисперсионных эффектов;

3) предпочтительный рост компланарных молекул;

4) агрегирование подобных молекулярных структур до сферолитов мезофазы с относительной молекулярной массой 500—1700;

5) агрегирование сферолитов мезофазы, приводящее в зависимости от описанных выше обстоятельств к анизотропной структуре кокса.

Некоторые обстоятельства образования мезофазы: температурный интервал образования, размеры частичек мезофазы, их коалесценция — могут служить, как это показано ниже, прогнозом качества образующегося кокса.

Согласно [2-20] в условиях быстро протекающей коалесценции сферы образуют изотропные фрагменты структуры, которые трудно деформируются. При постепенной коалесценции образование мезофазных сфер оканчивается при более высоких температурах. Мезофаза сохраняет текучесть в более широком интервале температур при повышенной по сравнению с пеком вязкости и легче ориентируется под действием парогазовых выделений и поверхностного натяжения. В результате образуется тонкофибриллярная микроструктура. Другим обстоятельством, определяющим размеры мезофазы, является степень гетерогенности пластической фазы, от которой зависит возникновение не способных к коалесценции частичек мезофазы в различных температурных интервалах. Из таких частичек могут образоваться неграфитирующиеся мезоуглеродные микрошарики.

Скорость образования мезофазы изменяется в зависимости от вида коксующегося сырья и температуры карбонизации. С ростом числа частичек мезофазы и соответственно уменьшением их диаметра образуются коксы с более изотропной структурой, затрудняющей графита-

цию. Ингибирование роста частичек мезофазы и соответственно увеличение их числа могут быть вызваны присутствием тонкодисперсных примесей, главным образом карбонидов. Увеличение скорости коксования сдвигает в сторону более высоких температур (самое большее на 55°C) окончание образования мезофазы [2-23].

С увеличением времени изотермической выдержки в интервале 425—450°C одновременно с описанным изменением структуры повышается выход нефтяного кокса за счет дополнительного вовлечения в процесс высококипящих ароматических соединений (табл. 2-2). На этом основании разработан процесс замедленного коксования. Кокс с наиболее высокой структурной упорядоченностью получается в узком интервале средних температур 460—480°C, при которых скорости деструкции и образования мезофазы становятся близкими [2-24].

Таблица 2-2

**Выход кокса при изотермическом крекинге жидких остатков сырой нефти [2-22]**

Время, с	Температура, °C	Выход кокса, %	Время, с	Температура, °C	Выход кокса, %
600	425	0,00	5640	425	3,37
780	425	0,04	6480	425	5,07
1080	425	0,16	33 120	425	14,00
1380	425	0,34	1080	450	5,07
1980	425	0,59	5520	450	14,00
3840	425	1,33			

Содержание зольных примесей в нефтяном коксе определяется в основном количеством серы в нефтяных остатках и условиями их переработки. Оно может достигать 0,1%. Как отмечает Ч. Мантель [2-26], большое количество металлических примесей, как правило, содержится в высокосернистых коксах, получаемых соответственно из высокосернистых нефтей, в то время как низкосернистые продукты дают кокс с малым содержанием зольных примесей. К числу основных примесей в нефтяном коксе относятся соединения кремния, железа, алюминия, кальция, титана и ванадия. Ванадий и титан особенно нежелательны при производстве алюминия, потребляющем примерно 50% всего товарного нефтяного кокса. Добавка их в количестве до 0,1% снижает электрическую проводимость алюминия соответственно

и 5 и 4 раза. Их удаление из кокса является важной и пока не решенной проблемой. Кроме перечисленных примесей, в нефтяных коксах обнаруживаются хлориды натрия, кальция и магния, а также фосфор.

По содержанию ванадия нефтяные коксы разделяются на три группы [2-27]:

а) практически не содержащие ванадия и малованадиевые (до 0,02%),

б) со средним содержанием ванадия (0,02—0,1%) и

в) высокованадиевые (0,1%).

К первым относятся коксы, полученные из туймазинской, ставропольской, грозненской, ферганской, мангышлакской нефтей. Только коксы, полученные из этих нефтей, пригодны для производства графитируемых электродов и анодной массы, применяемой для производства алюминия.

Таблица 2-3

Некоторые данные об остатках пиролиза и крекинга нефтяных продуктов [11-2]

Свойства	Крекинг-остаток	Пиролизный кокс
Плотность, кг/м <sup>3</sup> . . . . .	990	1080
Температура размягчения по кольцу и шару, °С . . . . .	—	36,5
Массовая доля, %:		
карбонидов . . . . .	0,07	14,0
асфальтенов . . . . .	6,17	12,5
смола . . . . .	24,01	11,7
масел . . . . .	69,7	61,8
зола . . . . .	0,05	—
Разгонка по Энглеру . . . . .	270°C—1%	Начало кипения 212°C
	300°C—30%	280°C—2,7%
	350°C—19%	300°C—67%

Огромную роль в формировании свойств нефтяного кокса играет сырье, применяемое для коксования. Наиболее резко различаются два его вида: 1) пековые остатки пиролиза нефтяных продуктов, главным образом керосина, и 2) остатки крекинга нефти, мазута и гудрона.

Некоторые данные об остатках пиролиза и крекинга нефтяных продуктов, используемых в производстве нефтяного кокса, приведены в табл. 2-3. Наиболее сущест-

венные различия между пиролизным пеком и крекинг-остатком наблюдаются в содержании карбоидов, по которому ведется корректировка режима пиролиза, асфальтенов и смол. Наличие в пиролизном пеке карбоидов и их полное отсутствие в крекинг-остатках, выкипание до 67% всех масел при обработке пиролизного пека до 300°C и лишь до 30% у крекинг-остатков несомненно определяют образующуюся дисперсную структуру кокса.

Корреляционная связь между удельным электрическим сопротивлением нефтяных коксов, а следовательно, и их структурой и содержанием асфальтенов в исходном сырье отмечена в [10-1]. С увеличением содержания асфальтенов в сырье наблюдается рост прочности прокаленных коксов и снижение его структурной анизотропии. Удаление из гидравлической смолы карбоидов обуславливает формирование волокнистой микроструктуры кокса, близкой к крекинговому, и наоборот, увеличение содержания карбоидов приводит к образованию кокса со свойствами, близкими к пиролизному [2-29].

Находящиеся в большом количестве в пиролизном пеке карбоиды являются центрами протекающей ассоциации высокомолекулярных образований, и это обуславливает их меньшие размеры по сравнению с полученными из крекинг-остатков при одинаковых режимах. Кроме того, можно предполагать и значительно меньшее их упорядочение в пространстве.

Термические преобразования остатков пиролиза, в частности повышение температуры нагрева гидравлической смолы на 40—50°C, приводят к изменениям свойств пиролизного кокса: понижению пикнометрической плотности, повышению изотропности его свойств, а следовательно, к улучшению его прессуемости при изготовлении крупногабаритных изделий и пониженному образованию трещин и других дефектов при термообработке.

Отмеченные изменения в свойствах гидравлической смолы по наблюдениям в производстве носят сезонный характер. Так, увеличение потребности в моторном топливе в летний период вызывает более глубокий отбор легких фракций, что по упомянутым выше причинам ухудшает свойства нефтяного кокса, в частности снижает его механические свойства.

Кроме различий в молекулярной структуре исходного сырья, изменения структуры и свойств нефтяных коксов могут быть обусловлены процессами и режимами полу-

чения. Наиболее распространенными являются коксование в горизонтальных металлических кубах (кубовой кокс) и получающее все большее распространение замедленное (полунепрерывное) коксование. При замедленном коксовании сырье, нагретое до 480—510°C, подается в необогреваемые изолированные реакторы, где разложение происходит за счет собственного тепла коксуемых продуктов.

Изложенные выше данные обуславливают следующие наиболее существенные различия в структуре и свойствах пиролизного крекингового коксов.

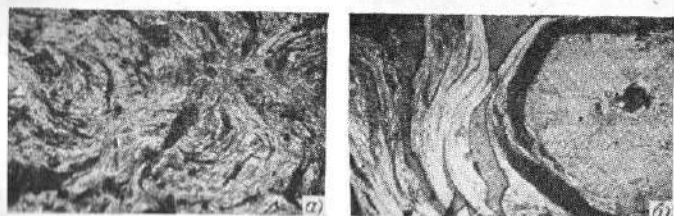


Рис. 2-7. Макроструктура нефтяных коксов,  $\times 70$ .  
а — крекингового; б — пиролизного.

*Дисперсная структура зерен.* Крекинговый и пиролизный коксы имеют ярко выраженные различия в макро- и микроструктурах [2-30]. Макроструктура крекингового кокса относительно однородна (рис. 2-7,а), а пиролизного отличается наличием включений в виде плотных гранул размером от 0,5 до 4,6 мм, располагающихся обычно в межпоровых стенках (рис. 2-7,б). Микроструктура гранул в световом микроскопе не разрешается (рис. 2-8,а). Микроструктура межпоровых стенок пиролизного кокса целиком состоит из ориентированных вдоль стенок полосчатых образований (рис. 2-8,а), сгруппированных в пачки. Степень ориентации несколько уменьшается в центре наиболее крупных частичек. Микроструктура крекингового кокса отличается явной слоистостью с различной степенью ориентации слоев на границе с макропорами (более ориентированные) и в центральной части стенок (менее ориентированные) (рис. 2-8,б).

Электронно-микроскопические исследования методом реплик крекингового и пиролизного коксов показали, что

венные различия между пиролизным пеком и крекинг-остатком наблюдаются в содержании карбоидов, по которому ведется корректировка режима пиролиза, асфальтенов и смол. Наличие в пиролизном пеке карбоидов и их полное отсутствие в крекинг-остатках, выкипание до 67% всех масел при обработке пиролизного пека до 300°C и лишь до 30% у крекинг-остатков несомненно определяют образующуюся дисперсную структуру кокса.

Корреляционная связь между удельным электрическим сопротивлением нефтяных коксов, а следовательно, и их структурой и содержанием асфальтенов в исходном сырье отмечена в [10-1]. С увеличением содержания асфальтенов в сырье наблюдается рост прочности прокаленных коксов и снижение его структурной анизотропии. Удаление из гидравлической смолы карбоидов обуславливает формирование волокнистой микроструктуры кокса, близкой к крекинговому, и наоборот, увеличение содержания карбоидов приводит к образованию кокса со свойствами, близкими к пиролизному [2-29].

Находящиеся в большом количестве в пиролизном пеке карбоиды являются центрами протекающей ассоциации высокомолекулярных образований, и это обуславливает их меньшие размеры по сравнению с полученными из крекинг-остатков при одинаковых режимах. Кроме того, можно предполагать и значительно меньшее их упорядочение в пространстве.

Термические преобразования остатков пиролиза, в частности повышение температуры нагрева гидравлической смолы на 40—50°C, приводят к изменениям свойств пиролизного кокса: понижению пикнометрической плотности, повышению изотропности его свойств, а следовательно, к улучшению его прессуемости при изготовлении крупногабаритных изделий и пониженному образованию трещин и других дефектов при термообработке.

Отмеченные изменения в свойствах гидравлической смолы по наблюдениям в производстве носят сезонный характер. Так, увеличение потребности в моторном топливе в летний период вызывает более глубокий отбор легких фракций, что по упомянутому выше причинам ухудшает свойства нефтяного кокса, в частности снижает его механические свойства.

Кроме различий в молекулярной структуре исходного сырья, изменения структуры и свойств нефтяных коксов могут быть обусловлены процессами и режимами полу-

чения. Наиболее распространенными являются коксование в горизонтальных металлических кубах (кубовой кокс) и получающее все большее распространение замедленное (полунепрерывное) коксование. При замедленном коксовании сырье, нагретое до 480—510°C, подается в необогреваемые изолированные реакторы, где разложение происходит за счет собственного тепла коксуемых продуктов.

Изложенные выше данные обуславливают следующие наиболее существенные различия в структуре и свойствах пиролизного крекингового коксов.

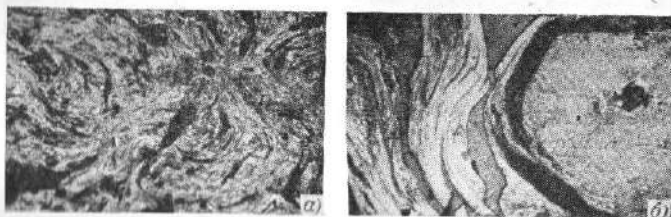


Рис. 2-7. Макроструктура нефтяных коксов,  $\times 70$ .  
а — крекингового; б — пиролизного.

*Дисперсная структура зерен.* Крекинговый и пиролизный коксы имеют ярко выраженные различия в макро- и микроструктурах [2-30]. Макроструктура крекингового кокса относительно однородна (рис. 2-7,а), а пиролизного отличается наличием включений в виде плотных гранул размером от 0,5 до 4,6 мм, располагающихся обычно в межпоровых стенках (рис. 2-7,б). Микроструктура гранул в световом микроскопе не разрешается (рис. 2-8,а). Микроструктура межпоровых стенок пиролизного кокса целиком состоит из ориентированных вдоль стенок полосчатых образований (рис. 2-8,а), сгруппированных в пачки. Степень ориентации несколько уменьшается в центре наиболее крупных частичек. Микроструктура крекингового кокса отличается явной слоистостью с различной степенью ориентации слоев на границе с макропорами (более ориентированные) и в центральной части стенок (менее ориентированные) (рис. 2-8,б).

Электронно-микроскопические исследования методом реплик крекингового и пиролизного коксов показали, что



в зависимости от ориентации групп параллельных кристаллитов к плоскости травления шлифа на репликах наблюдались слоистые (рис. 2-9) или чешуйчатые (рис. 2-10) структуры. Анализ микродифрактограмм частичек материала, вырванных репликой, показал, что

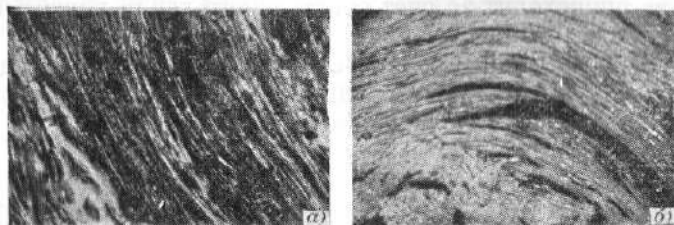


Рис. 2-8. Микроструктура межпоровых стенок кокса,  $\times 120$ .  
*a* — крекингового; *b* — пиролизного.

участки с чешуйчатой структурой не имеют базисных рефлексов, в то время как участки со слоистой структурой показывают базисные рефлексы в виде дуг. Это свидетельствует о различных углах наклона к плоскости



Рис. 2-9. Электронная микрофотография нефтяного кокса слоистой структуры. Реплика с травленного шлифа,  $\times 10\,000$ .

шлифа кристаллитов, образующих рассматриваемые фрагменты структуры, что еще раз подтверждает отмечавшуюся выше неоднородность поверхности частичек. Наиболее существенные различия между двумя видами нефтяных коксов заключаются в линейных размерах ука-

занных фрагментов (200—900 мкм для крекингового и менее 200 мкм для пиролизного) и взаимной ориентации.

Другой принципиальной особенностью пиролизного кокса является наличие в нем гранул. По данным элек-

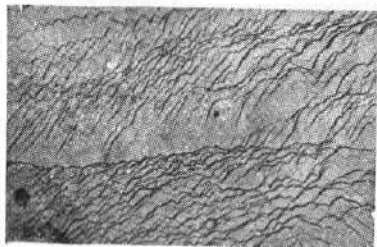
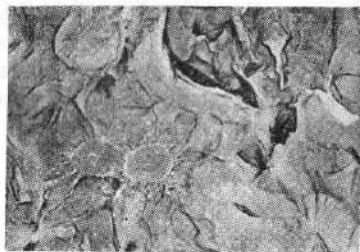


Рис. 2-10. Электронная микрофотография нефтяного кокса чешуйчатой структуры. Реплика с травленого шлифа,  $\times 10\ 000$ .

тронно-микроскопических исследований [2-31] гранулы представляют собой агрегаты частичек со сферической симметрией сферолитов размером 0,5—5 мкм (рис. 2-11), морфологически весьма сходных со сферолитами кристаллического строения [14-1]. Как известно, в образованиях сферолитового строения характерно беспорядоч-

Рис. 2-11. Сферолитовая структура пиролизного кокса. Реплика,  $\times 10\ 000$ .



ное расположение центров формирования фрагментов с хорошо выраженной молекулярной ориентацией. Центральные участки некоторых сферолитов имеют слоистую структуру, однако типичным для сферолита является радиальное развитие структуры. Микродифракционные

исследования извлеченных гранул показывают наличие дуг, соответствующих базисным плоскостям, пачки которых располагаются радиально.

Другим характерным отличием сферолитовых агрегатов, наблюдавшихся в коксе из продуктов, выделенных из остатков от фильтрации гидравлической смолы, от фрагментов со слоистой структурой в коксе, полученном из фильтрата той же смолы, является микротвердость, равная для прокаленного кокса примерно 1,95 и 0,85 ГПа соответственно, и пикнометрическая плотность, равная 2020 и 2100 кг/м<sup>3</sup> [2-33]. Аналогичные образования наблюдаются и в пековом коксе, полученном из фракции, нерастворимой в хинолине. Отмечена повышенная сопротивляемость окислению сферолитовых агрегатов по сравнению с окружающим их веществом.

Как отмечалось, значительные отличия наблюдаются в микроструктуре нефтяных коксов одного вида в зависимости от использованного сырья. Так, по данным А. Ф. Красюкова [10-17] при коксовании отдельно масел, смол и асфальтенов, выделенных из крекинг-остатка туймазинской девонской нефти, образуются коксы с различным структурным строением (от волокнистого игольчатого до рыхлого губчатого), а при коксовании исходного крекинг-остатка наблюдаются все виды микроструктур. Наряду с этим кокс, полученный из парафиновой нефти, имеет более волокнистое строение по сравнению с коксом, полученным из метаноафтеновой нефти. Это различие в структуре крекинг-остатков оказывает решающее влияние на структуру крекингового нефтяного кокса. Изменение режима перегонки и термического крекинга существенно не сказывается на свойствах этого вида кокса. Изменение же режима пиролиза оказывает значительное влияние на показатели остаточной смолы и получаемого из нее кокса.

*Структура пор.* Преимущественно волокнистая структура коксов обуславливает образование вытянутой вдоль волокон эллипсоидальной формы пор, неравномерно распределенных в объеме.

Повышенная степень азимутальной ориентировки слоев в крекинговом коксе по сравнению с пиролизным, по-видимому, является главным фактором, обуславливающим повышенную пикнометрическую плотность и пониженное содержание переходных пор у крекингового кокса по сравнению с пиролизным,

Согласно [2-35] с ростом структурной анизотропии, определяемой интенсивностью дифракционного пика (002), прямолинейно уменьшается объем закрытых пор в коксах (рис. 2-12). Указанная зависимость не воспроизводится на материалах, изготовленных на основе этих коксов, поскольку уменьшение пористости коксовых частиц, как отмечалось выше, обуславливает рост объема пор в коксе связующего.

На рис. 2-13 видно, что максимум дифференциальной кривой распределения объемов переходных пор по их радиусам значительно выше у пиролизного кокса. В то же время общая пористость за счет объема макропор у крекинговых коксов на 3—5% больше, чем у пиролизного.

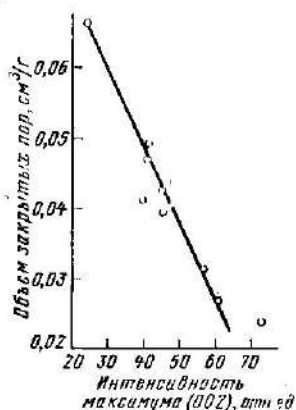


Рис. 2-12. Зависимость объема закрытых пор от интенсивности дифракционного максимума (002) [2-35].

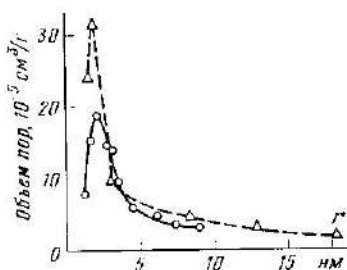


Рис. 2-13. Дифференциальные кривые распределения объемов переходных пор по их радиусам г.  
 ——— пиролизный кокс; ——— крекинговый кокс.

Отмечавшееся выше влияние состава сырья и условий его переработки на структуру кокса распространяется и на пористую структуру. Анализ порометрических кривых показывает, что объемы пор у коксов разных заводов различаются в 10 раз и более, например объем пор у мангышлакского и волгоградского коксов, полученных из менее ароматизированных парафиновых нефтей, равен 0,9—1,0, у ферганского 0,15, а у надворнянского 0,09 см³/г. Это различие сохраняется и при прокаливании коксов.

Структура пор в материалах на основе нефтяного кокса определяется главным образом размером и кон-

фигурацией частичек кокса, а также порами, находящимися в них. Несмотря на известное экранирующее действие пленок связующего на открытые поры в частичках кокса, объем последних оказывает прямое влияние на выход кокса из связующего, т. е. чем больше количество связующего, заполняющего объем открытых пор в частичках, тем больше общий выход кокса. Аналогичная связь наблюдается между пористостью частичек и объемной усадкой материала при спекании и графитации.

По данным Н. В. Ощепковой [2-34] образование макропор определяется толщиной пленок связующего. При толщине более 70 мкм резко возрастает пористость. В пленках толщиной 10—25 мкм поры под оптическим микроскопом не обнаруживаются.

Учитывая значительное различие в структуре пор нефтяных коксов различного происхождения и возможные колебания в свойствах одного и того же вида кокса, применение смесей коксов следует рассматривать не только как расширение сырьевой базы, но и как средство стабилизации свойств углеграфитовых материалов путем изменения содержания нефтяных коксовых частичек различного происхождения.

*Взаимодействие со связующим.* А. Ф. Красюковым [10-17] получены данные по адсорбционной способности нефтяных коксов по отношению к раствору каменноугольного пека (температура размягчения пека 74°C) в бензоле. Адсорбционная способность коксов, прокаленных при 1300°C, наивысшая у кубовых коксов из крекинг-остатков и гудрона серпистой ромашкинской нефти и наименьшая у пиролизных малосерпистых. Данное обстоятельство, по-видимому, связано с упомянутым различием в пористой структуре и в содержании функциональных групп на поверхности этих коксов.

*Графитируемость.* Общеизвестно, что крекинговый кокс графитируется лучше пиролизного. Это следует понимать в том смысле, что процессы трехмерного упорядочения протекают в крекинговом коксе интенсивнее при относительно низких температурах (2000—2500°C). Однако после достижения температуры 2500°C это различие практически исчезает.

Лучшая графитируемость коксов из крекинг-остатков является в основном следствием следующих описанных выше их различий: 1) предпочтительной ориентации

гексагональных слоев, которая четко характеризуется значением коэффициента анизотропии магнитной восприимчивости и 2) пониженной микропористости кокса. Изменение групповых компонентов в сырье для коксования обуславливает изменения способности к графитированию. Данное обстоятельство также связано с условиями образования мезофазы. Так, нефтяные остатки, богатые кислородом и серой, образуют изотропные частички мезофазы, слабо графитирующиеся. Высокоароматичные, малосернистые остатки образуют хорошо деформируемые частички мезофазы, обуславливающие образование игольчатого кокса с анизотропной структурой. Коксы и графитированные продукты, полученные из масел, графитируются лучше, чем коксы из асфальтенов. Коксы из смесей асфальтенов и масел имеют промежуточные показатели [2-35].

Отмеченные различия в структуре и свойствах нефтяных коксов играют важнейшую роль в формировании структуры и свойств углеграфитовых материалов на их основе. Наблюдаемая неоднородная структура частичек кокса сохраняется и после графитации.

П. Уокером, Ф. Русинко, И. Ракжавским и Л. Лигетом [2-35], исследовавшими 12 различных коксов США, было показано, что большинство параметров графитированных коксопексовых образцов может быть предопределено заранее свойствами применяемых коксов.

## **2-2. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИИ ПЕКОВЫЙ КОКС — СВЯЗУЮЩЕЕ**

Пековый кокс, продукт переработки главным образом высокотемпературного каменноугольного пека, примыкает весьма близко по некоторым физическим, механическим и химическим свойствам к нефтяным коксам. Он нашел широкое применение в производстве электродной продукции для электрометаллургии и электрохимии.

При производстве электроугольных материалов нефтяной кокс может быть заменен пековым. Общая пористость в пековом коксе несколько ниже, чем в нефтяном: 55—57% и 64—68% соответственно. Крупным недостатком пекового кокса является его пониженная по сравнению с малосернистыми нефтяными коксами химическая чистота. Содержание золы в пековом коксе, ис-

пользуемом для производства электродов и электродуглей, не превышает 0,3%.

Физико-химические свойства пекового кокса так же, как и нефтяного кокса, зависят от вида используемого сырья. Наиболее резко свойства подвергаемого коксованию сырья и условия коксования влияют на плотность и температурный коэффициент линейного расширения кокса. В табл. 2-4 даны результаты исследования трех наиболее характерных пековых коксов СССР.

По своим свойствам наиболее отличается кемеровский кокс. Даже в непрокаленном состоянии он имеет

Таблица 2-4

**Свойства пековых коксов**

Условия коксования и свойства	Коксы		
	кемеровский	запорожский	черемнецкий
Средняя температура в отопительных простенках, °С . . . . .	1350	1260	900
Способ загрузки пека . . . . .	Непрерывный в течение 3 ч		Прерывный
Продолжительность коксования, ч	66,6	63,0	180,0*
Массовая доля углерода, % . . . . .	97,95	97,64	97,68
Плотность, кг/м <sup>3</sup> . . . . .	2100	1960	2050
Удельное электрическое сопротивление, мкОм·м (давление 14,7 МПа) . . . . .	544	520	553
Средняя микротвердость (после прокаливания при 1300°C в течение 5 ч), 10 <sup>2</sup> МПа . . . . .	10,1	17,4	14,7
Истираемость (выход класса более 1 мм, %) . . . . .	80,4	81,0	70,8
Сжатие (выход класса 2—3 мм, %) . . . . .	28,5	30,8	24,4
Размер пакетов, мм:			
по оси с . . . . .	5,37	4,02	3,77
по оси а . . . . .	11,01	10,11	9,75
Массовая доля золы, % . . . . .	0,22	0,42	0,24
Предел прочности при сжатии, МПа . . . . .	8,82	8,232	13,72
Пористость, % . . . . .	75,0	33,0	75,7
Температурный коэффициент линейного расширения при 800°C, 10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> . . . . .	5,7	4,66	6,55

\* В настоящее время введена в строй установка для ускоренной проковки и сухого тушения пекового кокса, обеспечивающая (за счет дополнительной термобработки) кокса с повышенным содержанием водорода) получение кокса с повышенной структурной упорядоченностью.

повышенную плотность. Очевидными причинами этих отличий являются исходное сырье и температура его коксования. Кокс Кемеровского завода имеет низкое содержание серы, что объясняется малым ее количеством в пеке, получаемом из малосернистых углей Кузбасса. Весьма близок по своим свойствам к кемеровскому коксу кокс Череповецкого завода.

С ростом степени окисленности пеков наблюдается увеличение температурного коэффициента линейного расширения коксопечковых образцов в направлениях, параллельном и перпендикулярном прессованию в пресс-форме и выдавливанием соответственно. Регулирование температурного коэффициента линейного расширения возможно путем изменения времени окисления исходного каменноугольного пека и введения в него серы. Одновременно с этим в определенных пределах возможно повышение выхода кокса и его прочности. В работе [2-37] установлено влияние на выход кокса следующих окислителей (в возрастающем порядке):



Наиболее вероятное действие этих добавок — изменение условий образования мезофазы. Эффективность действия окислителей повышается с увеличением скорости коксования, поскольку, как отмечается ниже, при этом расширяется область существования мезофазы, и также задерживается удаление определенного количества летучих. Аналогичный эффект может быть достигнут при введении добавок стирола [2-36]. Он способствует образованию нагревостойких полимерных комплексов, которые снижают температуру максимума скорости термодеструкции пека и уменьшают выход летучих. Некоторые из указанных добавок изменяют графитируемость образуемого пекового кокса.

Как отмечалось выше, исследования [2-19, 2-21, 2-23] показали значение мезофазы, возникающей при пиролизе органических веществ при температурах выше 400°C. Указанные анизотропные образования сферической формы резко отличаются по плотности от изотропной фазы, из которой они выделяются (1480 и 1280 кг/м<sup>3</sup> соответственно), что свидетельствует о более высокой конденсированности частичек мезофазы из каменноугольного пека.



Удельная поверхность изолированных из пёков частичек мезофазы по адсорбции криптона оказалась равной  $8 \text{ м}^2/\text{г}$ , в то время как геометрическая поверхность равна примерно  $0,2 \text{ м}^2/\text{г}$ . Последнее указывает на значительную микрошероховатость поверхности. Важное влияние на характер мезофазных превращений оказывают температура и время изотермического нагрева.

Многочисленные наблюдения микроструктуры каменноугольных пёков показывают относительно равномерно распределенные частички сферической формы размером

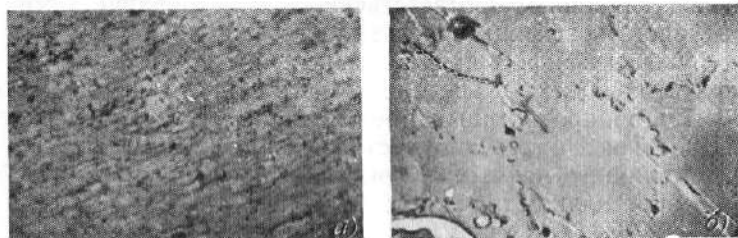


Рис. 2-14. Изменение микроструктуры пёка при нагревании  
*а* — пёк исходный, поверхность скола,  $\times 500$ ; *б* — пёк после нагрева и выдержки 1 ч  $440^\circ\text{C}$ , реплика со скола,  $\times 5000$ .

$0,2\text{—}2,0 \text{ мкм}$  (рис. 2-14,*а*). При образовании мезофазы эти частички располагаются на поверхности сфер мезофазы. Как было установлено [2-38], с ростом содержания дисперсных частичек размеры сфер мезофазы существенно уменьшаются. Наблюдения показывают также, что находящиеся в пёке дисперсные частички препятствуют коалесценции сфер мезофазы (рис. 2-14,*б*). В связи с этим на завершающем этапе мезофазных превращений формируется мозаичная структура из сфер различного размера с располагающимися по границе сфер дисперсными частичками.

Момент начала образования полукокка фиксируется вспучиванием коксующейся массы. При этом в основном завершается формирование структуры кокса, так как все дальнейшие процессы связаны с внутримолекулярной перестройкой вещества без изменения его морфологии.

Под воздействием выделяющихся в температурном интервале образования полукокка газов различные области мезофазы подвергаются деформациям, обуславливающим искажение ориентации, что приводит к раз-

упорядочению мезофазных образований, фиксируемому по резкому увеличению значений полуширины рентгеновского рефлекса (002) после окончания мезофазных превращений [2-39]. Сами условия образования мезофазы также влияют на свойства и ориентацию составляющих ее частичек фрагментов. При больших скоростях нагрева образующиеся сферы мезофазы обладают высокой изотропностью и практически не способны к деформации. При замедленном нагревании частички мезофазы достигают относительно больших размеров при прямом выделении из маточного раствора или путем коалесценции. Они способны деформироваться и, таким образом, являются источником образования хорошо графитирующихся коксов.

В связи с этим описанные превращения оказывают влияние на формирование структуры кокса и графитированного материала. Увеличение внешнего давления препятствует коалесценции мезофазных частичек.

По данным К. Хюттингера [2-39] изменение условий образования мезофазы из каменноугольного пека дает возможность регулирования модуля упругости, электрического сопротивления и других физико-механических свойств кокса. В частности, при росте мезофазных образований вследствие их коалесценции происходит

резкое падение удельного сопротивления. В условиях происходящей коалесценции частичек мезофазы их форма начинает отличаться от сферической.

Однако с увеличением времени пребывания в этом состоянии форма частичек вновь приближается к сферической. Предполагаемая схема коалесценции двух сфер мезофазы, подтвержденная наблюдением под микроскопом в поляризованном свете, показана на рис. 2-15. С увеличением поверхности контакта под действием температуры, способствующей росту подвижности, происходит переориентация большей части плоскостей в направлении, близком к параллельному.

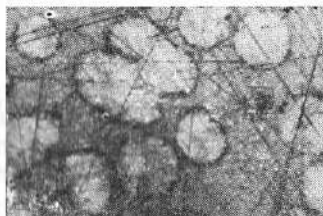


Рис. 2-15. Коалесценция мезофазы после нагрева и выдержки 1 ч при 440°C. Поляризованный свет; скрещенные николи,  $\times 500$ .

В каменноугольных пеках температурная область существования и начало образования мезофазы находятся в связи с температурой размягчения пеков и их вязкостью, в свою очередь зависящей от содержания кислорода. Так, в высокотемпературном (температура размягчения по кольцу и шару выше 120°C) и низкотемпературном (температура размягчения менее 60°C) пеках содержание кислорода составляет соответственно 10 и 1%. В последнем случае значительно расширяется область существования мезофазы. По данным [2-39] наиболее ярко это обстоятельство проявляется при содержании кислорода менее 5%. В аналогичном направлении действует повышение скорости

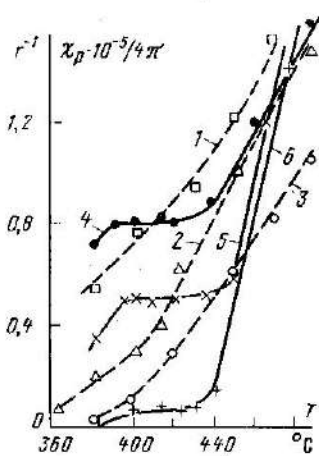


Рис. 2-16. Зависимость концентрации парамагнитных центров ( $\chi_p$ ) от температуры нагрева графитирующихся и неграфитирующихся веществ [2-21].

1 — вискозное волокно; 2 — фурфуролфенолформальдегидная смола; 3 — анилинфенолформальдегидная смола; 4 — высокотемпературный пек; 5 — среднетемпературный пек; 6 — поливинилхлорид.

анилинфенолформальдегидная смола (АФФС), вискозное волокно]. В неграфитирующихся веществах во всем исследовавшемся интервале температур наблюда-

действует повышение скорости пиролиза (область существования мезофазы расширяется). Это определяет образующуюся текстуру пекового кокса. Чем уже область существования мезофазы, тем хуже графитируемость кокса. В отсутствие мезофазы материал становится неграфитирующимся. Данное обстоятельство подтверждается результатами, полученными в работе [2-21] по исследованию влияния мезофазных превращений на электронный парамагнитный резонанс средне- и высокотемпературного каменноугольных пеков при нагревании в интервале 350—500°C.

На рис. 2-16 приведены результаты измерения концентрации парамагнитных центров (ПМЦ) в зависимости от температуры термообработки образцов пеков из хорошо графитирующихся высоко- и среднетемпературного пеков, поливинилхлорида и неграфитирующихся соединений [фурфуролфенолформальдегидная смола (ФФФС),

ется постоянный рост концентрации парамагнитных центров. В графитирующихся веществах при температурах 390—440°C количество парамагнитных центров сохраняется примерно без изменений. В указанном интервале температур остаются постоянными и другие параметры электронного парамагнитного резонанса: ширина линии и время спин-решеточной релаксации  $T_1$ , в то время как у неграфитирующихся веществ эти параметры изменяются непрерывно. Из приведенной на рис. 2-17 кривой изменения степени делокализации неспаренных электронов (частоты обмена  $H_e$ ) от температуры обработки среднетемпературного пика видно, что температу-

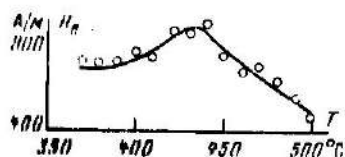


Рис. 2-17. Изменение степени делокализации электронов (частоты обмена  $H_e$ ) от температуры обработки среднетемпературного пика [2-21].

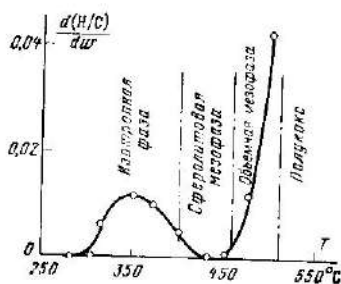


Рис. 2-18. Изменение отношения  $d(H/C) / d\omega$  с температурой [2-39].

ра максимума  $H_e$  соответствует началу роста кривой изменения концентрации парамагнитных центров (рис. 2-16). Экспериментальные данные о совпадении температурного интервала мезофазных превращений с интервалом постоянной концентрации парамагнитных центров дают основание считать, что образование мезофазы обусловлено рекомбинацией осколков молекул в ароматические полиядерные соединения компланарного строения, что сопровождается падением концентрации парамагнитных центров. Одновременно с этим протекает процесс дегидрогенизации, при котором уменьшается отношение  $d(H/C) / d\omega$ , где  $\omega$  — выход кокса;  $H/C$  — отношение содержаний водорода и углерода при данной температуре (рис. 2-18) [2-39], что сопровождается увеличением концентрации парамагнитных центров. Очевидно, в совокупности оба этих процесса вплоть до завершения

формирования мезофазы взаимно компенсируют друг друга, и в результате суммарная концентрация парамагнитных центров остается неизменной. Более детальное рассмотрение спектров электронного парамагнитного резонанса позволяет также сделать вывод о связи положения относительно оси ординат пологого участка кривой изменения концентрации парамагнитных центров в зависимости от температуры обработки со способностью к графитации. Чем выше способность к графитации, тем ниже относительно оси ординат располагается часть кривой, соответствующей мезофазным превращениям. Это обстоятельство наряду с данными по изменению  $H_e$  (см. рис. 2-17) позволяет считать, что рост концентрации парамагнитных центров после завершения мезофазных превращений вызван, по-видимому, внутримолекулярной перестройкой в самих частичках мезофазы, что оказывает сравнительно меньшее влияние на развитие трехмерного упорядочения при температурах графитации. Последнее подтверждается результатами измерения температурной зависимости спин-решеточной релаксации в карбонизованных веществах, полученных после окончания мезофазных превращений (табл. 2-5).

Как видно из табл. 2-5, начиная с 440—450°C наблюдается зависимость времени релаксации от температуры нагрева, что свидетельствует о новой стадии перестройки карбонизируемого вещества — внутримолекулярных превращениях в мезофазе, сопровождающихся дегидрированием и резким возрастанием концентрации свободных радикалов, инициирующих реакции сшивания [2-45].

Одним из удачных показателей, который наряду с данными о спектрах электронного парамагнитного резонанса весьма четко разграничивает отдельные области низкотемпературных превращений обуглероживающихся веществ, является упомянутое выше отношение

$$\frac{d(H/C)}{dw} = f(T), \quad (2-3)$$

где  $T$  — температура термообработки.

По изменениям этой кривой можно охарактеризовать три следующие области: 1) изотропный пек, 2) сферолиты мезофазы, 3) коалесцированные мезофазные образования и 4) полукоксы.

Как и в случае нефтяного кокса, пековые коксы с мезофазными образованиями малых размеров отлича-

Зависимость времени релаксации от температуры обработки среднетемпературного пека ( $T_{разм}=81^{\circ}\text{C}$ ) [2-21]

Температура обработки пека, $^{\circ}\text{C}$	Время релаксации, $10^4$ с, при температуре, К		Отношение времен релаксации	Температура обработки пека, $^{\circ}\text{C}$	Время релаксации, $10^4$ с, при температуре, К		Отношение времен релаксации
	290	78			290	78	
395	0,5	1,9	3,8	430	0,5	1,7	3,4
400	0,5	1,8	3,6	440	0,04	0,18	4,5
410	0,5	1,9	3,8	450	0,04	0,25	6,3
415	0,5	1,8	3,6	460	0,037	0,30	8,1
420	0,5	1,8	3,6	470	—	0,06	10

ются слабой способностью к графитации. На основании имеющихся данных можно считать, что непрерывным условием способности коксов к графитации является формирование крупных частичек мезофазы.

Микроскопические исследования структуры пекового кокса были выполнены в [2-38]. В пековых коксах были обнаружены три следующих типа микроструктур, характерных и для нефтяных коксов, особенно пиролизного



Рис. 2-19. Микроструктура пекового кокса,  $\times 500$ .  
а — лепестковая; б — мозаичная; а — ориентированная.

происхождения: 1) лепестковая [2-41], 2) мозаичная, 3) ориентированная или волокнистая (рис. 2-19).

Лепестковая структура наблюдается в местах соединения нескольких межпоровых стенок, а также в центральных частях наиболее толстых стенок. В таких же местах располагается и мозаичная структура. Ориентированная структура располагается главным образом вокруг макропор, т. е. в наружных частях стенок. Тонкие межпоровые стенки почти целиком состоят из ориентированной структуры.

Участки лепестковой структуры в прокаленном коксе почти не содержат границ. В поляризованном свете при вращении образца наблюдаются волнистые погасания [2-41], однако в целом контраст не изменяется. Все это говорит о том, что такие участки представляют собой пачки углеродных слоев, ориентированных плоскостью базиса приблизительно параллельно плоскости шлифа (оптической осью параллельно пучку света) и волнисто разориентированных в пределах некоторого небольшого угла. После графитации в участках лепестковой струк-



Рис. 2-20. Микроструктура графитированного пекового кокса,  $\times 500$ .

туры появляется небольшое количество границ и волнистое погасание заменяется на дискретное погасание участков, разделенных границами.

Участки мозаичной структуры состоят из слоистых фрагментов, не имеющих общей ориентации слоев в пределах участка. При вращении образца в поляризованном свете при скрещенных николях большинство из фрагментов независимо друг

от друга четыре раза изменяют контраст. Такое поведение (четыре погасания за один оборот) оптически одноосных анизотропных кристаллов наблюдается в том случае, когда их оптическая ось составляет большой угол с направлением пучка света, т. е. плоскости базиса пачек углеродных слоев, входящих в каждый фрагмент, выходят в плоскость шлифа под большим углом.

Ориентированная структура отличается от мозаичной главным образом тем, что она состоит из слоистых фрагментов, имеющих общую ориентацию плоскостей базиса вдоль межпоровой стенки. На прокаленных образцах выявляются границы между фрагментами. В поляризованном свете структура представляет собой вытянутые чередующиеся светлые и темные участки (контуры погасания). Границы контуров совпадают с границами фрагментов, выявленными путем катодного травления. После графитации в ориентированной структуре совершенно отчетливо различаются два типа параллельно ориентированных чередующихся вытянутых

фрагментов (рис. 2-20). Внутри одних отчетливо видна сетка границ параллельно ориентированных кристаллитов, внутри других границ не обнаруживается.

При вращении образца в поляризованном свете первые фрагменты не видны, а вторые не изменяют контрастность. Картины травления и поведение фрагментов в поляризованном свете говорят о том, что в первых из них плоскости базиса кристаллитов ориентированы вдоль фрагментов и входят под большим углом в плоскость шлифа, тогда как в других они выходят почти параллельно плоскости шлифа.

Следует отметить, что во многих участках с ориентированной структурой наблюдаются главным образом фрагменты первого типа.

В участках с мозаичной и ориентированной структурой на границах между фрагментами наблюдаются дисперсные включения, аналогичные наблюдавшимся в структурах пека и промежуточных продуктов коксования.

Источником образования макропор в композициях пековый кокс — связующее являются трещины, возникающие вследствие большого различия в линейных изменениях порошкового и связующего коксов при термообработке. Отсутствие трещин в смесях пековый кокс — каменноугольное связующее объясняется близкими значениями температурного коэффициента расширения компонентов. Применение нефтяного пека вместо каменноугольного обуславливает разницу в ТК расширения.

Отсюда можно сделать следующий общий вывод о причинах формирования характерных свойств так называемых однофазных систем (пековый кокс — каменноугольный пек, нефтяной кокс — нефтяной пек).

Применение исходных материалов одинаковой природы обуславливает их более близкие линейные и объемные изменения при спекании и графитации, что в свою очередь приводит к формированию специфической пористой структуры. Указанные различия в поведении при спекании и особенно при графитации могут быть связаны также с различными скоростями карбонизации компонентов связующего, отличающихся по способности к графитации. При различных скоростях карбонизации составных компонентов, например антрацена  $C_{14}H_{10}$  и бифенила  $C_{12}H_{10}$ , когда скорость карбонизации первого



компонента превышает скорость карбонизации второго в 1200 раз, формирование коксов происходит независимо и приводит к гетерогенному состоянию структуры. При нагревании смесей фенантрена (изомера антрацена) и бифенила, имеющих почти одинаковые скорости карбонизации, образуется плохо графитирующаяся однородная система вследствие взаимодействия образующихся при пиролизе осколков, принадлежащих обоим компонентам [2-40].

#### 2.4. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ СЛАНЦЕВОГО КОКСА НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИИ

Значительный дефицит в нефтяных коксах требуемого качества вызывает необходимость изыскания других источников сырья для изготовления графитированной продукции. В течение последних лет были выполнены работы по применению для указанных целей сланцевого кокса [2-42, 2-43]. Он изготавливается в основном из остатков атмосферной дистилляции смеси туннельной, камерной и генераторной смол полукоксования горючих прибалтийских сланцев или только из генераторной сланцевой смолы (спецкоке) при температуре 415°C. Свойства применяемого для коксования сырья приведены ниже:

Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup> . . . . .	1035
Состав, %:	
Фракция, выкипающая до 300°C . . . . .	3
" " 320°C . . . . .	8
" " 340°C . . . . .	18
" " 350°C . . . . .	20

В табл. 2-6 даны свойства сланцевого спецкокса (КСС) и коксов нефтяных пиролизных электродного (КНПЭ) и специального (КНПС). Из приведенных данных видно, что сланцевый кокс имеет большую по сравнению с нефтяным механическую прочность, но несколько повышенное содержание золы и серы.

Микроскопические исследования показывают, что сланцевый кокс имеет неоднородную микроструктуру, близкую к нефтяному пиролизному коксу, с характерным волокнистым строением, с повышенной по сравнению с пиролизным степенью анизотропии отдельных фрагментов и сферолитовыми включениями.

Конструкционные материалы на сланцевом коксе изготавливаются при повышенном (примерно на 2,0—

## Свойства сланцевого и нефтяного антрацитного кокша\*

Источник	Плотность кокша, прокаленного при 1300°C в течение 5 ч, кг/м <sup>3</sup>	Выход летучих веществ, %	Содержание, %		Распад, %	Мелочь, % (фракция менее 25 мкм)	Коэффициент обжарочного расширения, %	Коэффициент Геллаша, %
			зола	серы				
По МРТУ 38-1-8-238-66	≥ 2040	≤ 6,0	Кокс КСС		≤ 10,0	≤ 6,0	—	—
Среднее в промышленности	2080	4,36	0,33	0,47	3,48	18,97	8,09	6,77
По ГОСТ 3278-62	≥ 2080	≤ 6,5	Кокс КНПЭ		≤ 13,0	≤ 4	10,89	—
Среднее в промышленности	2100	3,89	0,05	0,14	10,5	5,7	—	6,07
По ГОСТ 3278-62	2040—2080	≤ 7,0	Кокс КНПС		≤ 13,0	≤ 4,0	—	—
Среднее в промышленности	2060	3,65	0,04	0,10	6,4	7,7	8,4	4,70

\* По данным Московского электродного завода.

2,5%) содержания каменноугольного пека. Последнее связано с повышенной адсорбционной способностью сланцевого кокса по сравнению с коксом КНПЭ. Ниже показана адсорбционная способность коксов в растворе пека в бензоле, мг/г, по данным Московского электродного завода.

	Средняя	Максимальная	Минимальная
КСС . . . .	9,1	9,7	8,2
КНПЭ . . . .	6,7	7,3	6,2

Сравнительная оценка механических свойств материалов, полученных из пиролизных нефтяных и сланцевых коксов, показывает, что применение сланцевого кокса

Таблица 2-7

**Рентгеноструктурные характеристики графитированных сланцевых и пиролизных нефтяных коксов**

Марка кокса	Степень графитации [отношение интенсивностей линий (112)/(110)]	Межслоевое расстояние $d_{002}$ , нм	Размеры кристаллитов, нм	
			$L_c$	$L_a$
КСС	0,95	0,3364	36,0	59,5
Сланцевый электродный	0,90	0,3370	25,2	59,5
КНПЭ	0,90	0,3364	25,2	59,5
КНПС	0,67	0,3370	19,7	59,5

позволяет получить предел прочности при сжатии и изгибе и удельное электрическое сопротивление ниже, а пористость несколько выше, чем при использовании КНПС. Эти показатели сочетаются с лучшей графитируемостью материалов на основе сланцевого кокса (табл. 2-7).

**2-5. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СВЯЗУЮЩЕГО И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА КОКСОПЕКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

**а) Основные функции, выполняемые связующим при формировании углеграфитовых материалов**

**Пластификация углеродных порошков.** Формование углеграфитовых материалов требует пластификации углеродных порошков. Как показано ниже, это необходимо, главным образом, для резкого увеличения коэффициента боковой передачи давления, обеспечивающего нормальное формование материала. Кроме того, при прессо-

вании выдавливанием для достаточно полного и быстрого заполнения объемов пресс-инструмента необходима относительно высокая текучесть массы. Это требует от связующего в определенном температурном интервале соответствующей вязкости и поверхностного натяжения, определяющего способность связующего смачивать частички порошка.

Адгезионная способность связующего также связана с ограниченным интервалом вязкости. В связи с этим для каждого связующего есть так называемая критическая температурная адгезионная область вязкости, которая для среднетемпературного пека на 30—40, а для высокотемпературного на 60—70°C выше температуры размягчения по Кремеру и Сарнову [2-44]. Повышение температуры формования выше критической приводит к резкому снижению когезионных сил в связующем, так как оно полностью переходит в жидкое состояние, что вызывает нарушение связности материала. Вообще целесообразно использование связующего с минимальной чувствительностью вязкости к температуре.

Логарифмический температурный коэффициент вязкости  $n$  определяется по формуле

$$n = \frac{\log \eta_1 - \log \eta_2}{\log T_2 - \log T_1}, \quad (2-4)$$

где  $\eta_1$  и  $\eta_2$  — вязкости, соответствующие температурам  $T_1$  и  $T_2$ .

С увеличением температуры размягчения  $n$  растет, но для разных видов связующего изменяется, как правило, мало. Данное обстоятельство объясняется тем, что вне зависимости от фракционного состава связующего его течение происходит главным образом в объеме низкомолекулярной фракции. Благодаря этому энергия активации вязкого течения не зависит от содержания высокомолекулярных фракций, в то время как вязкость отдельных типов связующего резко различна.

Факт независимости энергии активации вязкого течения от состава связующего может быть использован на практике для создания составного связующего, у которого температурный коэффициент вязкости определяется фракцией с вязкостью, мало зависящей от температуры, например антраценовым маслом. Вязкость этого компонента повышается до требуемого значения растворением

В нём определённого количества высоко- или среднетемпературного пека. С этой целью составлены соответствующие номограммы [2-46]. Таким же образом рекомендуются готовить смазочные материалы.

Вязкость определяет агрегатное состояние и физические свойства пека. Вязкость  $10^{14}$  Па·с является граничной, выше которой пек обладает всеми свойствами аморфного твердого вещества. При повышении температуры вязкость уменьшается и наблюдается переход в эластическое и затем в вязкотекучее состояние (в этом случае можно говорить об аналогии с битумом и с аморфными полимерами).

Связующее в эластическом состоянии представляет собой структурированное вещество, вязкость которого определяется в основном высокой степенью ассоциации молекул. С переходом в вязкотекучее состояние структурирование нарушается в связи с резким ослаблением межмолекулярного взаимодействия. При этом связующее подчиняется законам течения истинно вязких ньютоновских жидкостей.

**Химическая связь связующего с поверхностью порошков.** Взаимодействие связующего с поверхностью порошков на всех стадиях технологического процесса, начиная от перемешивания и кончая термической обработкой материала, во многих случаях сопровождается образованием химических связей между этими компонентами. Как показано в гл. 4, при рассмотрении взаимодействия связующего с сажей, где это явление протекает наиболее ярко, на первых стадиях обработки возможно параллельное протекание окислительно-восстановительного взаимодействия, поликонденсации и радикальных реакций. Последние при высоких температурах начинают играть преобладающую роль. В соответствии с этим вязкость пека, как параметр связующего, еще не определяет предельного напряжения сдвига в смесях с одним и тем же углеродным порошком.

**Цементирование порошковых частичек связующим.** Общеизвестна роль связующего в качестве чисто физического цемента, адгезионно скрепляющего частички углеродных порошков. Толщина прослойки и пористая структура образующегося кокса, а также характер усадочных изменений при спекании и графитации оказывают значительное влияние на формирование структуры и свойств углеграфитовых материалов.

Все это определяется химическими и физико-химическими параметрами связующего. Например, выход кокса находится в тесной связи со степенью ароматизации связующего.

Очевидно, что условия взаимодействия порошков и связующего, несмотря на кажущееся сходство, не имеют аналогии с эффектом наполнения полимеров. В последнем случае наполнители предназначены для изменения в заданном направлении свойств полимера, являющегося основой материала. В углеграфитовых же композициях основная роль в формировании структуры и свойств принадлежит порошковым компонентам, которые, естественно, нельзя назвать наполнителями.

В зависимости от вида формования и применяемого оборудования изменяются требования к связующему. Так, при прессовании выдавливанием необходима большая текучесть массы, что достигается при применении среднетемпературного пека (с температурой размягчения по Кремеру и Сарнову около  $60^{\circ}\text{C}$ ), смесей среднетемпературного пека с антраценовым маслом или каменноугольной смолой, а в некоторых случаях только смолы. При прессовании в пресс-форме требования к связующему, как к пластифицируемому веществу, снижаются. В данном случае целесообразно брать пеки с большим выходом кокса. В соответствии с этим используются пеки с более высокой температурой размягчения ( $70\text{--}75^{\circ}\text{C}$  по Кремеру и Сарнову). Повышение температуры размягчения пека до  $85\text{--}100^{\circ}\text{C}$  достигается на специальных установках [2-47]. Использование такого пека позволяет снизить расход электродов в эксплуатации [2-48].

Применение разработанного автором совместно с И. В. Темкиным метода получения углеграфитовых композиций путем совместного измельчения порошковых материалов со связующим [2-1] позволяет перерабатывать высокотемпературные пеки с температурой размягчения в интервале  $120\text{--}150^{\circ}\text{C}$ .

Свойства каменноугольных пеков определяются видом коксующегося угля, температурой и методом коксования и методом дистилляции смолы. Известно также, что чем выше температура коксования угля, тем выше плотность и коксовое число пека.

Важнейшим фактором формирования структуры и свойств связующего является не вид примененного угля, а температура и способ его коксования. Как установлено

практикой, лучшее связующее для углеродистых материалов получается при высокотемпературном коксовании в печах периодического действия [2-48].

Данные показывают также, что каменноугольные смолы и пеки, полученные из различных углей, могут быть отнесены к одному классу веществ. Об этом свидетельствуют результаты инфракрасной спектроскопии различных пеков и смол, показывающие идентичные полосы поглощения, отличающиеся только интенсивностью. Кроме каменноугольных, известны пеки, которые являются продуктами переработки нефти, бурого угля и торфа.

## **б) Нефтяное связующее**

Кроме каменноугольного пека, ценным в качестве связующего следует считать специально обработанный нефтяной пек. Одним из путей получения нефтяного пека является термоконденсация дистиллятных крекинг-остатков.

Нефтяные пеки в большинстве случаев, имея высокий выход кокса, содержат весьма незначительное количество фракций, нерастворимых в бензоле. Это делает их весьма интересными для пропитки углеродистых материалов. Имеются нефтяные пеки с более высоким, чем у каменноугольных, содержанием фракции, растворимой в толуоле и пиридине. Нефтяные пеки обладают меньшей спекающей способностью, однако более низкий выход летучих и весьма высокая химическая чистота вызывают большой практический интерес.

Интересным различием между каменноугольными и нефтяными пеками является образование на поверхности мезофазных сферолитов из каменноугольного пека тонкодисперсных частичек нерегулярного строения. Эти частички полностью отсутствуют на сферолитах нефтяного пека. Их удаление фильтрацией приводит к одинаковой микроструктуре сферолитов, полученных из каменноугольного и нефтяного пеков. Другим важным отличием нефтяных пеков от каменноугольных является меньшее отношение С/Н, которое зависит от содержания тиофеновых соединений, а также отсутствие веществ, нерастворимых в бензоле и хинолине. Представляется перспективным применение смесей каменноугольного и нефтяного пеков. Смесей имеют повышенную смачивающую способность и пластичность.

Несмотря на отмеченные преимущества нефтяных пеков, главное место в производстве углеграфитовых материалов занимают каменноугольные виды связующего.

### в) Структура связующего

Представления о структуре каменноугольного связующего не являются достаточно ясными. По мнению Ф. Нелленштейна [2-49], каменноугольная смола и пек представляют собой ассоциированные коллоидные системы, состоящие из высокомолекулярных ядер коллоидных размеров, окруженных углеводородами с меньшей относительной молекулярной массой. Подобного рода мицеллярные образования распределены в масляной фазе. Однако четкая граница между фазами отсутствует.

Можно привести следующие доказательства, которые подтверждают точку зрения о коллоидном состоянии каменноугольного связующего:

1) резкое уменьшение вязкости с ростом температуры, объясняемое повышением степени дисперсности мицелл, а также при введении некоторых размягчающих масел, например антраценового, действующих в качестве пептизирующих агентов;

2) рост вязкости с увеличением содержания фракции, растворимой в бензоле.

Агрегатное состояние каменноугольной смолы и пека при данной температуре как бесструктурных коллоидных растворов определяется дисперсной средой — низкомолекулярными маслами, которые могут находиться в состоянии так называемого переохлаждения, и химическими полярными группами в связующем. Многочисленные доказательства того, что связующее представляет

Таблица 2-8

Содержание кислых и основных групп в каменноугольном и нефтяном пеках

Параметр	Пеки	
	каменноугольный	нефтяной
Температура плавления по кольцу и шару, °С . . . . .	78,6	87,5
Содержание основных групп, $10^{-2}$ кг-экв/кг . . . . .	0,1450	0,0555
Содержание кислых групп, $10^{-2}$ кг-экв/кг . . . . .	0,0912	0,3191



собой лабильные ассоциированные комплексы, свидетельствуют о присутствии в пеках полярных соединений, главным образом фенолов и гетероциклических третичных оснований. Существенную роль при этом могут играть серосодержащие соединения. Содержание кислых и основных групп в пеках приведено в табл. 2-8.

Содержание функциональных групп в различных пеках и их фракциях колеблется в широких пределах. Чем большее количество полярных групп с противоположными знаками содержит пек, тем более ассоциированы молекулы в нем. Особый интерес представляет отношение содержаний кислых и основных групп в связующем и его фракциях, характеризующее наличие свободных функциональных групп, которые определяют способность к хемосорбционному взаимодействию с порошками в композиции. Это отношение в разных пеках неодинаково. Следует считать, что от способности к хемосорбционному взаимодействию зависят адгезионные свойства связующего. Основные группы в связующем способствуют, а кислые препятствуют адгезии к материалу, имеющему на поверхности кислые группы.

Обнаруживаемые в пеке полярные гетероциклы обуславливают электростатические связи в молекулах и между ними. Действием этих сил может быть объяснено переохлаждение пека как жидкого тела.

Весьма неясным представляется химический состав каменноугольного связующего. Он определяется условиями коксования и в меньшей степени качеством исходного угля. Так, в смоле коксовых печей дистиллятные масла содержат около 90% ароматических углеводородов, главным образом бензол, нафталин, антрацен и фенантрен и менее 5% фенолов и парафинов. С другой стороны, масла из смолы вертикальных реторт могут содержать до 25% фенолов и парафинов. Можно предположить аналогичную разницу и в составах пеков, приготовленных из рассматриваемых смол. В каменноугольной смоле предполагается около десяти тысяч различных соединений, важнейшими из которых являются нафталин, фенол и его гомологи, антрацен, карбазол. В настоящее время в пеке определено восемьдесят соединений [2-50].

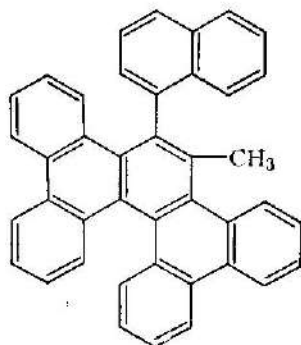
Основное влияние на химические и физические свойства связующего оказывают гетеросоединения, в частности содержащие азот [2-51]. На масс-спектрометре

с высокой разрешающей способностью [2-52] в пеке обнаружено десять структурных типов соединений, содержащих кислород, девять, содержащих серу, и десять, в состав которых входит азот. По этим данным отгон фракций с относительной молекулярной массой менее 800 завершается при 290°C.

Распределение компонентов связующего по относительной молекулярной массе в сочетании со степенью ароматизации являются важными показателями, определяющими качество каменноугольного и нефтяного пеков. В соответствии с этим применение масс-спектрометрического анализа для оценки качества связующего представляется весьма обещающим.

Дальнейшая расшифровка его химической структуры возможна при использовании комплекса методов исследования.

Соединения, обнаруженные в связующем, не являются высококонденсированными соединениями типа коронена. Данные инфракрасной спектроскопии позволяют также предложить, что в связующем содержатся в основном соединения из 3—7 бензольных колец, соединенных одинарными связями или метиленовыми мостиками. Так, например, данные элементарного анализа, измерения молекулярной массы и инфракрасный спектр позволяют представить фракцию связующего, растворимую в бензоле и нерастворимую в легком бензине, следующей структурной формулой [2-53]:



Наряду с известными полициклическими ароматическими соединениями в пеке предполагается наличие веществ, весьма неустойчивых при температурах около

300°C, способных к полимеризации и конденсации [2-44].

Кроме ароматических соединений, метод инфракрасной спектроскопии позволяет обнаружить в пеке небольшое количество алифатических соединений при условии, что весь водород в пеке входит в состав углеводов. Он, по-видимому, находится в группах  $-\text{CH}_2$  и  $-\text{CH}_3$ , которые являются заместителями ароматического водорода. Отношение интенсивностей инфракрасного поглощения ароматических и алифатических соединений может служить количественной характеристикой качества пека. Чем больше отношение интенсивностей, тем выше ароматизация пека. По отношению интенсивностей было установлено, что при термообработке пека с подачей воздуха конденсация ароматических ядер происходит более глубоко, чем при подаче пара [2-47].

#### **г) Классификация по растворимости и свойства некоторых фракций связующего**

Чрезвычайная сложность химической структуры каменноугольных связующих вызвала необходимость их классификации по растворимости (или способности к тонкому диспергированию) в малополярных жидкостях.

Однако, имея одинаковую растворимость, пеки могут различаться по составу. Например, вещества, полученные экстракцией в бензоле (и нерастворимые в бензоле) из обычного пека и из пека, полученного из нейтральной смолы, резко отличаются по своей молекулярной массе и химическому составу, несмотря на то, что пеки имели одинаковую растворимость. Это свидетельствует о том, что молекулярные ассоциации в пеке определяют растворимость его фракций. С увеличением относительной молекулярной массы фракций силы молекулярной ассоциации возрастают и растворимость снижается.

Разделение связующего методом избирательного растворения позволяет получить из связующего три фракции веществ:

1.  $\alpha$ -фракция, нерастворимая в бензоле (карбониды). Эти вещества в свою очередь делятся на растворимые и нерастворимые в смеси антраценового масла с пиридином.

2.  $\beta$ -фракция, нерастворимая в петролейном эфире и бензине, но растворимая в пиридине и бензоле (асфальтены).

3.  $\gamma$ -фракция, растворимая в петролейном эфире, бензине, бензоле, декалине (мальтены).

Разделение связующего этим методом может быть более дробным при применении других растворителей.

Р. Лессинг [2-54] сообщил о применении  $\alpha$ -фракции в качестве связки при прессовании осветительных углей.

Таблица 2-9

Элементарный состав  $\alpha$ -фракции, %

Элементы	$\alpha$ -фракция смолы	$\alpha$ -фракция пека	
		В. Н. Крылов [2-55]	Е. Ф. Чалых, В. А. Шмук
С	89	90,88	90,5
Н	2,5	3,92	3,35
N	0,5	—	0,96
O (по разности)	7,3	4,27	4,89
Зола	0,7	0,93	0,3

Согласно ряду других данных  $\alpha$ -фракция отличается относительно высокой спекаемостью, зависящей от степени пиролиза смолы и пека, а также от скорости нагревания. Данные об  $\alpha$ -фракции, полученные различными авторами и приведенные в табл. 2-9, свидетельствуют о ее высокой химической стабильности.

О единой молекулярной природе отдельных фракций пека свидетельствует подобие инфракрасных спектров, полученных при анализе  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -фракций различных пеков.

Данные рентгенограмм позволяют считать, что в пеке и его  $\alpha$ - и  $\beta$ -фракциях содержатся многоядерные ароматические соединения, собранные в пакеты с различной упорядоченностью.

Четкие дифракционные рефлексy, полученные при съемках  $\gamma$ -фракции, свидетельствуют о наличии в ней диспергированных кристаллических веществ типа фенантрена [2-44], которых в  $\alpha$ -фракции больше, чем соединений типа антрацена (структурного изомера фенантрена). Очевидно, это обстоятельство препятствует полу-

чению пековых коксов с повышенной способностью к графитации.

Исследования отдельных фракций пека методом электронного парамагнитного резонанса [2-57] показали их различную способность к образованию парамагнитных центров (ПМЦ) при термообработке. Число ПМЦ в  $\alpha$ -фракции больше, чем в  $\beta$ -фракции. Последнее обуславливает снижение способности к графитации коксов, полученных из пеков с повышенным содержанием  $\alpha$ -фракции.

$\beta$ -фракция определяет связующие и спекающие свойства пека [2-44]. Рост ее содержания в пеке повышает выход кокса и адгезионную способность связующего.

$\beta$ -фракция оказывает определяющее влияние на вязкость связующего.

Можно предполагать, что  $\beta$ -фракция также образуется в результате молекулярной ассоциации. Это подтверждается тем, что большая часть функциональных групп связующего, главным образом фенольных и карбонильных, находится именно в этой фракции.

Колебания в содержании функциональных групп в связующих различного типа определяют не только их адгезионные свойства, но и поведение на разных стадиях формирования структуры и свойств углеродистых материалов. Интересно отметить, что в высокомолекулярном пеке после обработки воздухом не увеличивается содержание функциональных групп при общем увеличении кислорода и азота в нем. Но активность его при взаимодействии с поверхностью углеродистых порошков выше, чем у среднетемпературного пека. Это объясняется механо-химическими эффектами, возникающими, например, при вальцевании и прессовании.  $\gamma$ -фракция определяет смачивающие и адгезионные свойства связующего. Эта группа веществ имеет наивысшую адгезионную способность.

#### **д) Модифицирование связующего**

Известно, что при термической обработке связующего наблюдается рост температуры его размягчения.

Термическая обработка связующего, обуславливая рост  $H$ -фракции, нерастворимой в смеси антраценового масла и пиридина, приводит к повышению отношения  $S/H$  пека. Однако это отношение в  $\beta$ -фракции, так же как и ее относительная молекулярная масса, остаются

неизменными. Таким образом, простая термическая обработка не приводит к росту ароматизации связующего.

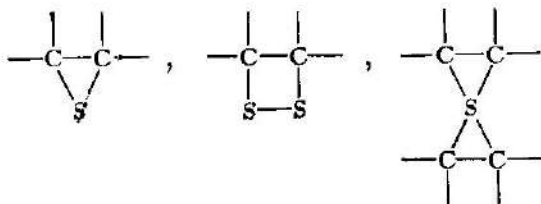
Более эффективным методом модифицирования свойств связующего является обработка его воздухом при температуре 220—320°C. Этот способ отличается высоким выходом высокотемпературного пека (до 97%). Кислород воздуха способствует в данном случае дегидрогенизации и конденсации молекул. Вследствие этого уменьшается количество масел в пеке и происходит изменение фракционного состава. Однако, как указывает Б. Томас [2-58], пеки, полученные обработкой воздухом, не пользуются популярностью у изготовителей электродов для производства алюминия вследствие их пониженной термической стабильности.

Указанные методы модификации являются промышленными.

В последние годы серьезное внимание в технологических работах уделяется влиянию микродобавок на свойства связующего и композиций. Наиболее популярной и давно проверенной из них является элементарная сера. Предполагается, что введение серы вызывает цепной процесс распада углеводородов на насыщенные и ненасыщенные соединения, их последующее взаимодействие с серой, разложение и конденсацию в более крупные молекулы.

В. Н. Крыловым показано [2-55], что основное действие серы сводится к формированию в связующем асфальтенов как из части мальтенов, так и из карбонидов. Это подтверждается уменьшением выхода свободного углерода с увеличением добавки серы в связующее.

Факт первичного разложения ассоциированных молекул связующего под действием серы доказывается также некоторым снижением температуры его размягчения. Последнее сопровождается уменьшением вязкости. Вероятно, сера способна соединяться с углеродом по месту двойных связей следующим образом:



Добавка серы, повышая выход кокса, оказывает влияние на формирование мезофазы при пиролизе пека. При нагревании каменноугольного пека (с температурой размягчения 77°C) с 7% серы образуются мелкие частички мезофазы, а с 10% серы мезофаза не образуется. Это соответствует тому, что в первом случае повышается выход кокса с сохранением его графитируемости, а во втором — образуется неграфитирующий кокс [2-59].

Среди других эффективных добавок следует отметить поверхностно-активные вещества, окислительные агенты, нитраты никеля, алюминия, висмута, треххлористый алюминий.

В последнее время большое внимание, особенно в работах американских и японских авторов, уделяется добавкам ароматических нитро- и хлорсодержащих соединений. Эти добавки способствуют протеканию реакций конденсации. При применении хлоросоединений реакции конденсации начинаются при температурах около 120°C, что ниже температуры смешения. В результате возрастает вязкость, что нежелательно. Нитросоединения вызывают конденсацию при температурах выше 180°C.

Таким образом, их применение позволяет осуществить удовлетворительную гомогенизацию и формование массы и препятствует миграции связующего при нагревании на I стадии спекания.

В данном случае отсутствие конденсации до 180°C объясняется также замедляющим действием нитросоединений в процессах радикальной полимеризации, протекание которых можно предположить при вальцевании смесей.

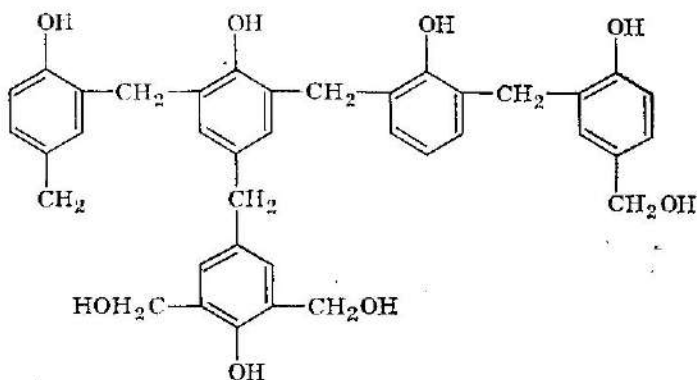
В США известно несколько случаев применения таких добавок [2-58], особенно при использовании нефтяного пека. Они изменяют содержание функциональных групп в связующем и, следовательно, взаимодействие с поверхностью порошка. Практическое использование добавок известно также при применении связующего в дорожном деле. Это так называемые активаторы адгезии каменноугольного пека и битумов к поверхности минеральных порошков. Наиболее эффективными среди них являются амины. Они не оказывают заметного влияния на вязкость связующего.

### е) Синтетические связующие

Изложенные выше сведения относились к остаткам от переработки главным образом каменных углей. В последнее время наблюдается тенденция к все более широкому использованию в производстве углеграфитовых материалов синтетических связующих.

Из всех видов синтетических связующих наилучшие результаты дают фенолформальдегидные смолы. Известно также применение в качестве связующего фурановых, фенолфурановых (в производстве литейных форм), эпоксидных смол (для изготовления антифрикционных материалов) и кремнийорганических полимеров, среди которых полиметилфенилсиликон имеет выход кокса около 83%, а полифенилсиликон — около 89%. Однако кремнийорганические соединения обладают слабой связующей способностью по отношению к углеродным порошкам. В связи с этим целесообразно применение смесей смол, которые позволяют получить связующее с оптимальными свойствами.

Наиболее широко используемая фенолальдегидная резольная смола (с выходом кокса около 60%) состоит из смеси метилольных производных полифенолов



Из резольных смол, применяемых в качестве связующего, в СССР известны смеси (резол 214 + Новолак 213), а также фурфуролфенолформальдегидные. Выход кокса у этих смол несколько выше (до 62%). Механизм их отверждения и последующих структурных изменений при нагревании подробно рассмотрен в гл. 8. Важным вопросом применения синтетических смол яв-



ляется их подбор по вязкости, обеспечивающей удовлетворительную формуемость углеграфитовых композиций. Использование в качестве связующего фурановых смол позволяет получать материалы высокой прочности методом горячего прессования при температурах графитации изделий.

## **2-6. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АНТРАЦИТА**

Антрацит, главным образом после термической обработки при 1100—1350°C (в виде термоантрацита), используется в качестве одного из компонентов в производстве электродов для алюминиевых ванн, для набивных электродов ферросплавных и карбидных печей, угольных электродов больших диаметров, микрофонного порошка и в ряде других случаев.

Одно из важных преимуществ антрацита — его термостойкость. Особенно это относится к антрацитам с высокой степенью метаморфизма с плотностью более 1500 кг/м<sup>3</sup> и термоантрацитами с плотностью более 1700 кг/м<sup>3</sup>.

Есть основания считать возможным применение в производстве электродной продукции антрацита без его предварительной термообработки. Различие в свойствах углеграфитовых материалов в зависимости от свойств применяемого антрацита по данным [2-60] показано в табл. 2-10.

Как видно из таблицы, крупнейшим недостатком антрацита по сравнению с термоантрацитом при его применении для изготовления слеченных материалов является более высокая нестабильность их свойств. Последнее объясняется существенными колебаниями в пористости материалов, изготовленных из антрацита. Вместе с тем антрацит с минимальной пористостью дает возможность получить материал с лучшими свойствами по сравнению с изготовленными на основе термоантрацита благодаря более прочным связям между частичками и связующим.

Почти во всех случаях антрацит применяется в смеси с пековым, нефтяным или металлургическим коксом и натуральным графитом. Добавки в смесь натуральных графитов незначительно изменяют электрическое сопротивление блоков на основе антрацита.

Свойства углеграфитовых материалов в зависимости от свойств антрацита

Шахта	Характеристика антрацита			Характеристика обожженных изделий					
	Массовая доля, %		Удельное электрическое сопротивление, Ом·м	Предел прочности при сжатии, МПа		Удельное электрическое сопротивление, мкОм·м		Пористость, %	
	С	H		Антрацит	Термоантрацит	Антрацит	Термоантрацит	Антрацит	Термоантрацит
			Антрацит						
Бургуста-3 . . . . .	96,1	1,7	~10*	48,0	19,6	91	191	24,3	29,9
Сулди-3 . . . . .				31,5	9,4	121	122	30,5	34,2
Нежданная . . . . .	95,8	1,6	~10	20,4	20,8	173	142	34,1	28,8
Гуково-3 . . . . .	96,1	1,2	~10 <sup>2</sup>	13,1	18,6	345	136	41,2	33,2
Алмазная . . . . .	—	—	—	13,8	12,7	322	200	36,4	32,1
Углерод . . . . .	95,7	2,1	~10 <sup>3</sup>	10,5	12,7	222	295	31,5	35,8
Зверевская-1 . . . . .	97,3	1,7	~10	9,0	13,9	195	292	40,1	31,5
Замчаловская . . . . .	—	—	—	3,8	18,6	348	213	47,6	28,6
Нежданная . . . . .	96,8	1,6	~10	2,3	15,5	348	135	47,0	31,0

Характерной особенностью смесей связующегося с антрацитом является более низкая вязкость, чем у смесей из графита и нефтяного кокса.

Прокаленный антрацит практически не образует слоистых соединений с натрием при электролизе криолито-глиноземных расплавов, уступая в этом только натуральным графитам и значительно превосходя пековый и нефтяной коксы [2-61]. Введение натуральных графитов в катодные блоки на основе антрацита может существенно повысить их стойкость. По данным dilatометрического анализа [2-61] под влиянием натрия деформация антрацита в 4—5 раз меньше, чем у материалов на основе коксов. Для электродов, полученных прессованием выдавливанием, эта деформация выше в направлении, перпендикулярном прессованию. Интенсивность воздействия натрия возрастает с увеличением степени метаморфизма антрацита.

Интересным представляется применение антрацита в активированном состоянии в качестве сорбента благодаря особенностям его пористой структуры.

Из антрацита изготавливаются микрофонные порошки. Графитированный при 2500°C термоантрацит применяется для приготовления графитовых смазок.

Антрациты представляют собой уголь наиболее высокой степени метаморфизма. Основной его компонент, углерод, содержится в количестве 91—97%, кислород, азот и водород — по 1—2%. Выход по объему летучих находится в пределах 3—9% в зависимости от степени метаморфизма. По этому показателю антрациты делятся на группы, отличающиеся по микротвердости, разности между максимальными и минимальными значениями отражательной способности (степени кристалличности) и по количеству компонентов группы фюзена [2-62].

В антрацитах содержится до 2,0% серы (пиритной, сульфатной и органической), распределенной, так же как и другие примеси, весьма неравномерно по объему и сосредоточенной преимущественно в мелких фракциях. В процессе получения термоантрацита большая часть пиритной серы разлагается, отщепляется примерно до 1/3 органической серы, количество же сульфатной серы с термообработкой изменяется весьма незначительно. Общее содержание золы в антраците, применя-

емом для производства электродов, не превышает 2%, причем 1/3 составляют окислы кремния.

Характерной особенностью антрацитов является, как правило, весьма малый разброс свойств в пределах шахтных полей, а иногда и районов.

Структура антрацитов отличается анизотропным строением, которое хорошо видно при исследовании методом рентгенографии. Анизотропия структуры определяет анизотропию его физических свойств.

Гипотетическая модель развития структуры антрацита при увеличении содержания углерода до 94% по данным рентгенографических исследований П. Гирша [2-63] показана на рис. 2-21. Как видно из рисунка, весьма рыхлая упаковка отдельных слоев приводит к образованию разветвленной системы пор, содержание углерода при этом достигает 90%. Дальнейшее увеличение содержания углерода приводит к образованию пачек слоев. Размеры значительной части объема пор находятся в интервалах 0,5—0,6 и 4—6 нм. Анализ распределения пор по их средним размерам у термоантрацита по данным, полученным при применении метода малоуглового рассеяния [2-64], показал, что они могут быть разделены на три следующие группы: 7—12 (замкнутые поры); 26—31 и 60—75 нм. Благодаря широкой развитой микропористости после соответствующей обработки можно получить активные угли.

Отдельные пачки слоев взаимно соединяются поперечными связями между концевыми атомами, принадлежащими различным слоям. Как установлено рентгеноструктурными исследованиями, с ростом температуры продолжает развиваться и аксиальная текстура антрацитов. Наблюдается и четкое анизотропное расположение трещин, что вызывает значительное различие (в 2—3 раза) в прочности (30—45 и 10—15 МПа) в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Макропористость представляет собой густую сетку трещин, ориентирующихся в направлении слоистости. Группа параллельных трещин, не совпадающих с первичной слоистостью (кливаж), определяет поведение антрацита на всех стадиях его обработки.

Предел прочности при сжатии в 10—20 раз выше предела прочности при растяжении. В. Я. Посыльный [2-65] разделяет антрациты по прочности в 4 группы, характеристики которых даны в табл. 2-11.

## Характеристика антрацитов по прочности

Группа прочности	Предел прочности при растяжении, МПа	Коэффициент трещиноватости	Характеристика прочности
I	1,8	—	Прочные
IIА	1,2—1,8	$< 0,4$	Средней прочности
IIБ	1,2—1,8	$> 0,4$	То же
III	$< 1,2$	—	Малопрочные

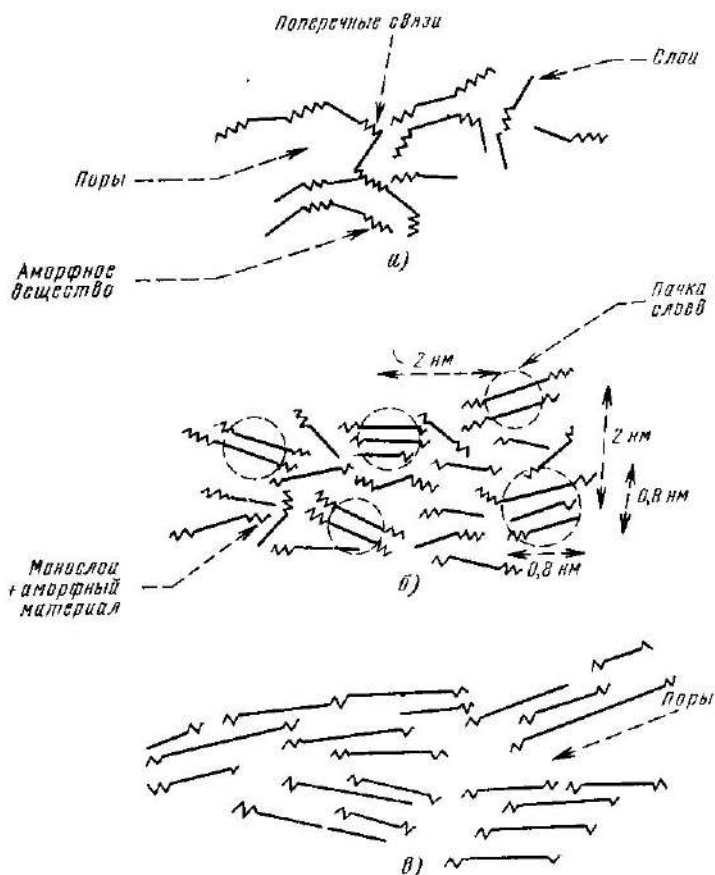


Рис. 2-21. Гипотетическая модель генезиса структуры антрацита [2-63].

а, б, в — возрастающие стадии метаморфизма.

С ростом степени метаморфизма микротвердость изменяется от 0,35 до 1,7 ГПа, что, по-видимому, особенно важно при выборе антрацита для микрофонных порошков. В этом случае в СССР предпочтение отдается ремовскому и кашеевскому пластам Снежнянского района Донбасса, антрациты которых имеют минимальные пористость и содержание золы, стабильную поверхность порошков, близкую к изометричной форму частичек и микротвердость от 1,6 до 1,8 ГПа.

Основное внимание при выборе антрацита для производства микрофонного порошка уделяется содержанию минеральных примесей. В последнее время предлагается специальное обогащение антрацита на концентрационных столах, в тяжелых средах или сепарацией для доведения содержания золы до 3—4%. Чтобы получить форму частичек, близкую к изометричной, рекомендуется применять антрациты с природной расштыбованностью с последующим окатыванием частичек в гранулирующих машинах.

Микротвердость характеризует структурные особенности антрацита и в определенной мере степень метаморфизма. Рост этой величины сопровождается повышением хрупкости. Тепловая обработка антрацита при 1000—1400°C для получения термоантрацита (усадка в пределах 9—18%) приводит к росту прочности до 300%, плотности до 1700—1850 кг/м<sup>3</sup> микротвердости и электрической проводимости, а также к уменьшению содержания летучих [2-66]. Одной из характерных особенностей термоантрацита является стабильный рост его твердости по шкале Мооса от 3—5 до 7—9 с увеличением его плотности.

При нагревании антрацита до 520—600°C его свойства изменяются весьма резко. Наиболее интенсивное выделение летучих наблюдается вблизи 700°C. В интервале 900—1000°C наблюдается максимальное значение микротвердости, а с дальнейшим ростом температуры она снижается. Температурной обработке при 1100°C и выше соответствует образование специфической слоистой макро- и микроструктур с сеткой взаимно пересекающихся трещин, определяющих анизотропию многих физических свойств. Структура антрацитов низкой степени метаморфизма более чувствительна к тепловой обработке. Эти изменения не одинаковы для антрацитов различных пластов.

Микроскопическое исследование антрацитов [2-66, 2-28] показывает, что в них имеются включения в виде линз и полосок фюзена, имеющего хорошо сохранившуюся структуру древесины, а также зерен минералов, сферолитов пирита, глинистых веществ. В основной же своей массе антрацит представляет собой клареновый или кларендюреновый состав.

По данным [2-28] в катодных алюминиевых блоках высшего качества зерна антрацита имеют полосчатую или дюреновую структуру. При этом последняя, как правило, более прочная и состоит из плотно сложенных микроэлементов. Наименьшей реакционной способностью обладают катодные блоки, изготовленные из антрацитов, которые состоят в основном из витрена.

Электронномикроскопические исследования метаантрацита [2-65] показали наличие в нем графитовых кристаллитов диаметром до 3 мкм.

Одна из характерных микрофотографий антрацита показана на рис. 2-22, а.

При температуре термической обработки выше 900°C наблюдается появление отдельных пачек ориентированных (рис. 2-22, б) слоев, переходящих примерно при 2400°C в высокоупорядоченное состояние внутри аморфной матрицы (процесс полигонизации) (рис. 2-22, в).

Минеральные примеси активируют этот процесс, и он начинается при 1200—1370°C. Вероятно, сдвиговые изменения слоев, облегчающие процессы полигонизации

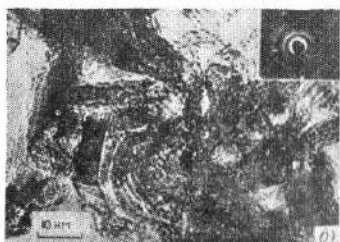
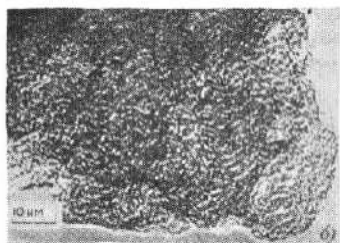
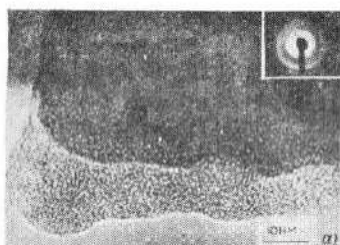


Рис. 2-22. Электронная микрофотография структуры антрацита [2-25].

а — непрокаленного; б — прокаленного при 900°C; в — термообработанного при 2700°C.

ции, связаны с действием внутренних напряжений при нагревании. Включения же минерального материала способствуют возникновению внутренних напряжений в антраците. Последнее доказывается результатами исследований распределения напряжения в антраците поляризационно-оптическим методом [2-26].

Хорошо разрешаемые в электронном микроскопе пакеты слоев имеют размеры  $L_a$  и  $L_c$ , значительно превышающие расчетные, полученные рентгеноструктурным анализом (рис. 2-22).

Описываемые структурные изменения тесно связаны с генезисом антрацита, общей структурой месторождения и пласта. В частности степень структурной анизотропии с ростом температуры прокаливания изменяется по-разному. Наиболее интенсивное изменение физических свойств происходит при  $600^\circ\text{C}$  в антрацитах высокой степени метаморфизма с явной структурной анизотропией. С уменьшением анизотропии антрацита изменение структуры и свойств при нагревании уменьшается и иногда находится в пределах ошибок измерений.

## ГЛАВА ТРЕТЬЯ

### СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ САЖА — СВЯЗУЮЩЕЕ

#### 3-1. ЗАВИСИМОСТЬ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ОТ СОСТАВА

Использование сажи<sup>1</sup> в производстве угляграфитовых материалов приобретает все большее распространение. Это относится в первую очередь к производству электрошетонок и угольных столбов для регуляторов напряжения, где сажа позволяет получить материалы с неповторимыми свойствами.

Вследствие специфических особенностей упаковки частичек и возможности создания изделий с изотропными свойствами сажу применяют для производства ядерного графита из смесей кокс — сажа — связующее. Име-

<sup>1</sup> Название по ГОСТ 7885-68 «Углерод технический». Автор счел целесообразным для удобства чтения сохранить в книге прежнее название этого продукта.



ются сведения о том, что термообработанная сажа весьма слабо подвержена влиянию облучения нейтронами при высоких температурах. В связи с этим композиции на основе термообработанной сажи могут найти применение в газоохлаждаемых атомных реакторах.

Сажа используется в производстве кино- и прожекторных углей, угольных электродов для гальванических батарей. Известно также применение хорошо графитирующихся термических саж в производстве графитированных материалов для адсорбционных колонок, а также термической сажи для высокотемпературной теплоизоляции различных объектов.

Количество сажи, используемое в производстве углеграфитовых материалов, составляет несколько процентов от общего объема ее выпуска.

При изготовлении углеграфитовых (в первую очередь электроугольных) материалов наиболее распространено применение печной сажи марки ПМ-15, ПМ-16Э (специально для производства электроугольных изделий). Ее получают в результате термического разложения нефтяных и каменноугольных масел, в частности зеленого масла (керосино-газойлевой фракции 170—360°C). Прежнее название этого типа сажи, сохранившееся в классификации саж США, — ламповая сажа. Продукты неполного сгорания в виде сажевых частичек образуются в интервале 1150—1400°C в результате омыwania продуктами переработки горящего факела названного сырья или другого газообразного и жидкого топлива. Сжигание постороннего газа для получения необходимых температур — наиболее прогрессивный метод получения сажи. Многие свойства сажи и прежде всего дисперсность и свойства ее поверхности определяются соотношением расходов воздуха и сырья. Как правило, содержание воздуха в смеси составляет около 50%. Колебания в содержании воздуха в пределах 1% оказывают заметное влияние на свойства сажи.

Дисперсность сажи изменяется и в зависимости от места ее образования по высоте пламени.

Основной особенностью саж ПМ-15 и ПМ-16Э является их относительно высокая структурность, определяющая поведение сажи в смесях с каучуком и другими компонентами. Она оценивается [3-1]:

а) масляным числом — количеством льняного масла, поглощенного 1 г сажи;

б) удельным объемом  $v_{уд}$

$$v_{уд} = \frac{Ah}{w} = \frac{1}{\rho}, \quad (3-1)$$

где  $h$  — высота уплотненной прессовки порошка сажи;  $A$  — сечение прессовки;  $w$  — масса прессовки;  $\rho$  — плотность прессовки;

в) размерами и формой агрегатов частичек сажи. Электронно-микроскопическим методом определяют размеры и рассчитывают фактор формы  $f$

$$f = \bar{l}/\bar{d}, \quad (3-2)$$

где  $\bar{l}$  — средняя длина агрегата;  $\bar{d}$  — средний диаметр частичек, составляющих агрегат;

г) диэлектрической проницаемостью суспензии сажи в минеральном или растительном масле.

Для электронно-микроскопических измерений приготавливают суспензию сажи в легко испаряющихся жидкостях.

Однако трудность диспергирования сажи обуславливает недостаточную объективность такой характеристики, как фактор формы. Это связано главным образом со значительным разбросом размеров сажевых агрегатов и тем, что они не зависят от размера частичек. Установлено, что у саж с наибольшей структурностью максимальный размер сажевых агрегатов наблюдается при относительно меньших размерах сажевых частичек.

Другая особенность саж ПМ-15 и ПМ-16Э — низкая активность. Она оценивается дифференциальной теплотой адсорбции паров низкомолекулярных углеводородов, например 1-бутена [3-2].

Удельная поверхность частичек саж этого типа, определяемая колориметрическим методом, находится в пределах 12—18 м<sup>2</sup>/г. При этом распределение частичек по размерам близко к нормальному. Колориметрическое измерение дает относительное значение удельной поверхности, поскольку адсорбционные измерения по БЭТ [2-1] показывают, что она находится в пределах 22—28 м<sup>2</sup>/г, а средний арифметический диаметр частичек — в пределах 130—180 нм [3-3].

Выбор данного типа сажи для изготовления углеродных материалов может быть объяснен сравни-

тельно небольшой поверхностью частичек, что облегчает условия переработки, в частности относительно равномерное распределение связующего в сажепечковых смесях. Кроме того, печные сажи, имея относительно небольшую удельную поверхность, содержат значительно меньше адсорбированного кислорода по сравнению с газовыми канальными сажами, что также влияет на условия их взаимодействия со связующим и получение углеграфитовых материалов с требуемыми свойствами. Но

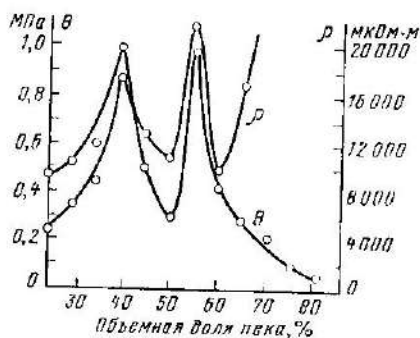


Рис. 3-1. Зависимость предельного напряжения сдвига и удельного сопротивления от состава смеси сажа — пек [2-1].

шайб для регуляторов напряжения. Размеры их частичек находятся в пределах 210—300 и 29—32 нм соответственно.

Различные виды исходного сырья, несмотря на одинаковый характер процессов, протекающих при пиролизе, обуславливают индивидуальные свойства образующихся саж. Установлено, в частности, что с ростом степени ароматизации сырья повышается выход и структурность сажи, а увеличение в газовой смеси водорода препятствует росту сажевых частичек. При значительном количестве водорода образуются защитные оболочки, препятствующие образованию сажевых агрегатов. В этом же направлении действует увеличение содержания воздуха в смеси, повышающего температуру процесса, а следовательно, и дисперсность сажи.

Результаты измерений предельного напряжения сдвига и удельного сопротивления смесей сажа — пек приведены на рис. 3-1. С увеличением содержания

в основном это исторически сложившаяся практика использования саж подобного типа в производстве.

Термическая сажа ТГ-10, получаемая при разложении природного газа при температуре выше 1100°C, используется в качестве теплоизоляционной за- сыпки, а канальная сажа ДГ-100, также получаемая из природного газа, используется для изготовления одного из типов угольных

Каменноугольного пека в смесях наблюдается появление на кривой двух максимумов предельного напряжения сдвига и удельного сопротивления и одного минимума. Максимальные значения напряжения сдвига соответствуют примерно 40 и 55, а минимальное — 50% пека по объему в смесях. Известно, что в структурированных системах, представителями которых являются исследуемые композиции, максимум предельного напряжения сдвига совпадает с наибольшей структурной прочностью порошковой композиции. А чем выше структурная прочность системы, тем меньше ее можно уплотнить при приложении одинаковых нагрузок. Данное обстоятельство иллюстрируется кривой зависимости удельного электрического сопротивления от состава сажепечковых смесей, на которой максимумы сопротивления соответствуют составам, имеющим максимальные значения предельного напряжения сдвига.

Описанное выше изменение характеристик смесей в зависимости от их состава объясняется происходящими структурными преобразованиями в композициях [2-1].

Структурные изменения в сажепечковых композициях соответственно отражаются на других характеристиках материала. С ростом содержания связующего наблюдается падение удельного сопротивления и повышение механических свойств, особенно после образования структуры сажевых агрегатов\*. При этом значительно возрастает модуль упругости, что свидетельствует о резком увеличении количества химических связей.

Повышение количества связующего сверх требуемого для образования структуры сажевых агрегатов приводит к формированию другого типа структуры, названной монолитной [2-1]. В композициях монолитной структуры сажевые агрегаты играют роль вторичного наполнителя в каменноугольном связующем. Образующийся при спекании кокс связующего заполняет пространство между агрегатами и пронизывает все пустоты внутри агрегатов. При этом удается получить высокоплотные материалы, не имеющие сквозной пористости.

\* Сажевыми агрегатами автор называет группы химически связанных частиц сажи.

Таким образом, вся система композиций сажа — связующее в целом может быть описана тремя типами структур: сажевых агрегатов, монолитной и пористой. Характерно, что эти типы структур в электрощеточных материалах дают разные результаты по износоустойчивости:

Структура	Износ за 20 ч
Сажевых агрегатов . . . . .	0,45 мм
Монолитная . . . . .	0,8 мм
Пористая . . . . .	2,5 мм

Для изготовления материала применяли среднетемпературный пек (жидкое смешение). Испытания на износ проводили на короткозамкнутом коллекторе при окружной скорости 25 м/с, удельном нажатии 80 кПа, плотности тока 20 А/см<sup>2</sup> [3-4].

Таблица 3-1

**Физико-механические свойства графитированных материалов трех типов структур**

Свойства	Структура		
	сажевых агрегатов	монолитная	пористая
Предел прочности, МПа:			
при сжатии	$\frac{75,0}{62,0}$	$\frac{91,0}{110,0}$	$\frac{52,0}{57,5}$
при изгибе	$\frac{29,0}{26,0}$	$\frac{41,5}{40,0}$	$\frac{21,0}{20,0}$
Модуль упругости, МПа	$\frac{6250}{5550}$	$\frac{7500}{7900}$	$\frac{5350}{4400}$
Твердость по ГОСТ 9506.3-74, МПа	$\frac{350}{300}$	$\frac{600}{500}$	$\frac{250}{250}$
Удельное электрическое сопротивление, мкОм·м	$\frac{45}{47}$	$\frac{40}{36}$	$\frac{55}{55}$

Примечание. В числителе свойства композиции сажа—высокотемпературный пек, вибрационная обработка, в знаменателе—композиции сажа—среднетемпературный пек, жидкое смешение.

Исследование формирования структуры пор в композициях сажа — пек [2-1] показало существенное различие между этими типами структур. Основные свойства материалов таких структур приведены в табл. 3-1.

### 3-2. СТРУКТУРА САЖЕВЫХ АГРЕГАТОВ

Материал со структурой сажевых агрегатов содержит развитую систему переходных пор. Последнее свидетельствует о повышенной сорбционной способности этого материала, что имеет важное значение для некоторых случаев его применения. Так, использование графитированных сажевых агрегатов в качестве исходного компонента в смесях с синтетическим связующим резко изменяет условия его полимеризации и выход кокса.



Рис. 3-2. Электронная микрофотография печной сажи, окисленной на воздухе,  $\times 40\ 000$ .

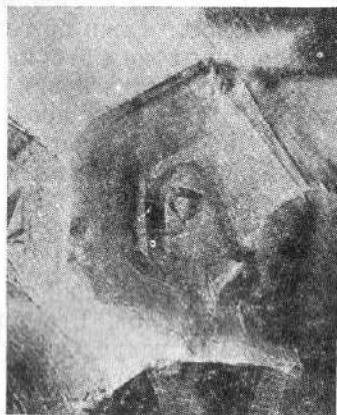


Рис. 3-3. Электронная микрофотография печной сажи после термообработки при  $2700^{\circ}\text{C}$ ,  $\times 900\ 000$ .

Условия формирования структуры сажевых агрегатов [2-1] позволяют предположить, что для их образования необходим определенный минимум химических связей между поверхностью сажевых частичек и взаимодействующим с ней связующим, а также определенное соотношение между лиофильной и лиофобной поверхностями сажи.

Согласно электронно-микроскопическим исследованиям [3-5] печные сажи представляют собой прочные первичные цепочечные агрегаты, состоящие из сферических частичек (рис. 3-2). Глубокое окисление сажи на воздухе при  $450^{\circ}\text{C}$  в течение 10—50 ч, сохраняя цепочечную структуру, приводит к образованию пористого тела с бо-

лее плотной оболочкой. Сохраняются также частички, не имеющие выгоревших центральных областей, что, по-видимому, связано с высокой плотностью периферийных слоев или в соответствии с электронно-микроскопическими исследованиями при разрешении 0,34 нм и увеличении 900 000 [2-40] с плотными образованиями относительно упорядоченных областей, находящихся в переплетении внутри частички (рис. 3-3).

Характерно, что при окислении в основном удаляется менее упорядоченная часть сажевых частичек, а более упорядоченная изменяется мало. Это приводит к увеличению плотности сажи по гелию до 2210 кг/м<sup>3</sup>.

Аналогичный вид структуры первичных сажевых агрегатов наблюдается и при их взаимодействии с серной кислотой. Интересным представляется то, что оболочка, как правило, охватывает всю цепочку частичек и размер ее увеличивается с ростом размера частичек, составляющих агрегат.

Детальный анализ изменений структуры цепочек при окислении показал [3-5], что вначале выгорает неорганизованный не успевший разложиться углеводородный поверхностный слой. Его природа чрезвычайно важна с точки зрения последующего взаимодействия сажи со связующим и свойств самих саж. Колебания в составе и свойствах печных саж могут определяться временем и температурой их образования. Создание условий, препятствующих завершению реакций сажеобразования, должно способствовать повышению активности сажи. Регулирование этого процесса осуществляется охлаждением сажегазовой смеси до 750—900°С путем впрыскивания в смесь воды.

В поверхностном слое кроме углеводородов находятся также сера, количество которой определяется применяемым для производства сажи сырьем, кислородсодержащие соединения и зольные примеси. Содержание зольных примесей связано в основном с чистотой воды, используемой для охлаждения сажи. Количество кислородсодержащих соединений зависит от среды, в которой происходит образование сажи. Они влияют на ее рН.

Повышение времени пребывания сажи в реакционной зоне и ее нагревание вызывают в первую очередь удаление или перестройку поверхностных слоев. При повышении температуры до 900°С происходит удаление с поверхности различных химических групп. В интервале 900—

1700°C наблюдается удаление водорода, снижение химической активности сажи и, следовательно, усиливающих эффектов. При температурах от 1200 до 1300°C происходит рост плотности поверхностных слоев сажи с одновременным уменьшением плотности по гелию. С ростом температуры наблюдается последовательная гомогенизация поверхности. Об этом свидетельствуют изотермы адсорбции аргона на сажах. Изотерма, полученная для сажи, обработанной при 2700°C, сравнима с изотермой, полученной при адсорбции аргона на частичках цейлонского графита, термообработанного при 2700°C.

Естественно, говоря о гомогенизации, следует помнить об ориентации кристаллитов в поверхностных слоях сажи. Эта остаточная неоднородность проявляется в быстром уменьшении теплоты адсорбции при заполнении первых десяти процентов поверхности [3-7]. Экспериментальные данные показывают, что свойства поверхности стабилизируются при нагревании сажи примерно до 1700°C. Дальнейшее повышение температуры практически мало влияет на снижение ее активности.

При нагревании сажи в инертной среде или вакууме до 900°C ее активность и усиливающие свойства возрастают или не изменяются. Очевидно, это определяется наличием или отсутствием на поверхности сажи неразложившихся остатков углеводородов, удаление которых способствует обнажению активных центров.

Высокое, но однородное по всей поверхности значение адсорбционного потенциала представляется нежелательным по соображениям, изложенным в гл. 1.

Поскольку химическая активность сажи после 1700°C изменяется мало, можно утверждать, что происходящая при графитации при 3000°C структурная перестройка поверхности сажевых частичек оказывает меньшее влияние на усиливающие свойства по сравнению с изменениями в области 1700—1800°C. Данное обстоятельство можно, по-видимому, объяснить пиролитической природой поверхностных слоев сажевых агрегатов. Последнее косвенно доказывается также и тем, что после графитации окисление оболочки резко замедляется [3-8].

Изложенное выше показывает, что контролируемое нагревание частичек печной сажи способствует направленному изменению их свойств. Такие изменения у активных неграфитирующихся саж не наблюдаются. Это, очевидно, следует связывать с отсутствием у них пироли-



тических слоев вследствие высокой скорости прохождения газов через реакционный объем, интенсивного распыления сырья и более высокой температуры в камере горения (выше 1500°C).

Оболочка, находящаяся под слоем не до конца разложившихся углеводородов и являющаяся продуктом ориентированного отложения пиролитического углерода после образования частичек сажи, имеет структуру, показанную на рис. 3-3. На рисунке видно, что в оболочке пачки углеродных слоев с более высокой упорядоченностью расположены параллельно поверхности. Существуют и другие многочисленные данные, в частности рентгеноструктурные исследования, подтверждающие это расположение поверхностных слоев.



Рис. 3-4. Электронная микрофотография печной сажи после вибропомола.  $\times 40\ 000$ .

В процессе переработки, например при виброизмельчении, возможно разрушение агрегатов с образова-

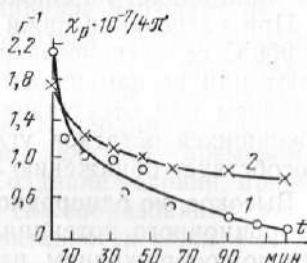


Рис. 3-5. Зависимость концентрации парамагнитных центров от продолжительности размола [3-10].

1 — печная сажа; 2 — композиция печная сажа — пек.

см значительного числа разорванных (нескомпенсированных) связей (рис. 3-4). Так, обработка сажи ПМ-16Э в вибрационной мельнице по данным [2-1] приводит к разрушению сажевых агрегатов, что обуславливает возникновение функциональных групп при взаимодействии образующихся активных центров с кислородом воздуха.

Образование активных центров не обязательно связано с полной декомпенсацией электронных спинов. Воз-

можно деформация связей, в результате которой их энергия приближается к энергии диссоциации химических связей.

Длительное измельчение печной и канальной сажи (более 45 мин) приводит к агрегированию осколков сажевых частичек. Одновременно с этим наблюдается падение концентрации парамагнитных центров  $\chi_p$ , обусловленное уширением линии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), которое связано с кислородным эффектом (рис. 3-5) [3-10].

✓ По мнению Н. К. Барамбойма [11-17], влияние кислорода при механокрекинге может определяться следующими совместно протекающими явлениями: 1) кислород связывается по месту двойной связи, активированной при измельчении, и 2) кислород, взаимодействуя с образующимися ПМЦ, препятствует их взаимной рекомбинации.

Монотонный характер уменьшения ПМЦ со временем измельчения подтверждает высказанное выше соображение о том, что наряду с рекомбинацией образующихся осколков сажевых частичек происходит их агрегирование.

При совместном виброизмельчении композиции печная сажа — каменноугольный пек снижение концентрации ПМЦ идет медленнее, чем при виброизмельчении сажи (рис. 3-5). Это свидетельствует о затруднении рекомбинации осколков сажевых частичек и, возможно, об интенсивном образовании парамагнитных центров в измельчаемом пеке. По данным анализа кривых ЭПР поглощения при совместном виброизмельчении сажи и высокотемпературного пека взаимная рекомбинация ПМЦ сажи и пека отсутствует.

В дальнейшем при вальцевании и спекании происходит взаимная рекомбинация ПМЦ, что подтверждается приведенными ниже экспериментальными данными. Здесь отметим лишь, что при нагревании вальцованных смесей до 300°C ЭПР поглощения практически исчезает. Это обстоятельство может служить характеристикой равномерности распределения компонентов смеси. Чем более однородна смесь, тем интенсивнее взаимная рекомбинация ПМЦ и тем ниже уровень сигнала ЭПР при определенной температуре. Таким образом, изменяя условия виброизмельчения и последующего вальцевания, можно регулировать характеристики спеченных и графитированных материалов.

Уместно отметить избирательную активность осколков сажевых частичек и некомпенсированных атомов углерода, расположенных на призматических гранях кристаллитов, по отношению к взаимной рекомбинации и к взаимодействию с пеком.

Призматические грани неокисленной сажи образуют структуру, прочность которой не повышается в результате образования на поверхности полярных группировок [3-9], т. е. атомы углерода, не участвующие в образовании коагуляционной структуры, активны в отношении адсорбции полимера.

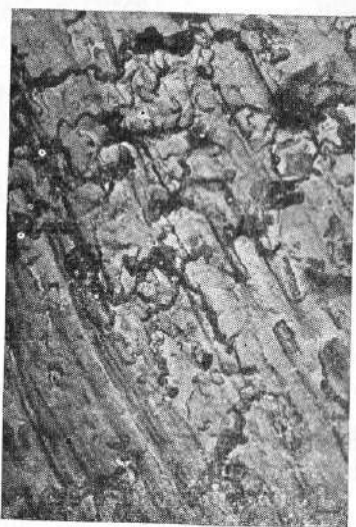


Рис. 3-6. Электронно-микроскопический снимок текстуры сажепечковых агрегатов,  $\times 15\ 000$ .

В совокупности же коагуляционная структура и полимер упрочняют друг друга. Как отмечалось в [2-1], устойчивая воспроизводимая структура сажевых агрегатов в системе печная сажа — высокотемпературный пек образуется при совместном вибрационном измельчении-смешении указанных компонентов.

Методом двухступенчатых реплик на электронном микроскопе исследована структура поверхности скола графитированных образцов, имеющих структуру сажевых агрегатов [3-6]. Как видно из рис. 3-6, сажепечковые агрегаты состоят из субагрегатов сажевых частичек размером 400—500 нм, равномерно распределенных в коксе

связующего. Субагрегаты разделены прослойками связующего толщиной 60—70 нм, а в местах стыков субагрегатов примерно 200—400 нм.

При совместном виброизмельчении, как отмечалось, агрегаты сажевых частиц разрушаются (см. рис. 3-4) и образующиеся осколки взаимодействуют между собой и со связующим. Вальцевание вызывает текстурирование анизодиаметричных осколков агрегатов (рис. 3-6), которое сохраняется и в микроструктуре графитированных материалов. Кокс связующего вызывает нарушения текстуры, что обуславливает изотропную структуру графитированного материала с внутренней текстурой сажевых агрегатов (рис. 3-7).

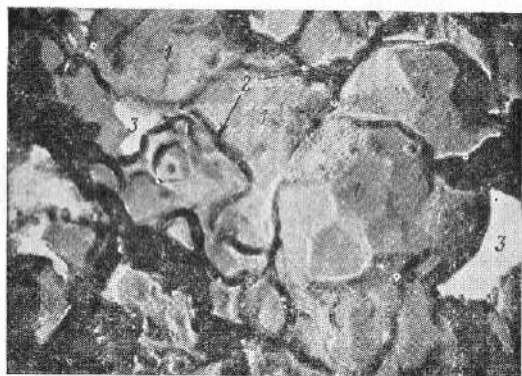


Рис. 3-7. Электронно-микроскопический снимок сажевых агрегатов.

1 — сажевые субагрегаты; 2 — прослойка кокса связующего; 3 — поры.

Механизм формирования структуры в углеродистых композициях и связанные с ним физико-механические свойства определяются отношением числа химических и ванд-дер-ваальсовых связей между поверхностью углеродистых, в частности сажевых, частиц и связующим. Сажа, инициируя взаимодействие свободных радикалов, ускоряет образование химических связей на границе поверхности сажа — связующее.

Имеющийся экспериментальный материал позволяет повторить отмечавшееся выше утверждение о том, что

образование сажевых агрегатов, являющихся представителями класса коагуляционных структур, обязательно связано с различной смачиваемостью отдельных участков поверхности сажи связующим.

Образование химических связей может осуществляться, по-видимому, разными путями.

Роль этих связей в формировании структуры углеродных материалов, а также условия их образования могут изменяться в зависимости от природы углеродного порошка и условий его получения, условий измельчения и обработки смесей.

Роль природы углеродного порошка хорошо видна на примере сажи. Получение и охлаждение ее в присутствии кислорода приводит к образованию функциональных групп на поверхности. Они могут возникать на поверхности и просто в результате взаимодействия имеющихся там активных центров с кислородом воздуха.

Внешняя среда в течение всего периода изготовления сажи и условия ее хранения обуславливают образование и изменение содержания функциональных кислородсодержащих групп, оказывающих особое влияние на взаимодействие с адсорбатами. Это вызывает необходимость введения гарантийных сроков хранения готовой сажи. В отсутствие кислорода во внешней среде содержание кислородсодержащих функциональных групп может даже уменьшиться вследствие постепенного декарбонирования [3-1].

Низкая температура получения углеродного порошка может привести к образованию функциональных групп другого вида. Кроме того, в этом случае можно ожидать более эффективных концентраций свободных радикалов при термической обработке композиций.

С повышением интенсивности измельчения, вплоть до привлечения для указанных целей ультразвуковой обработки, возникают реальные условия для ярко выраженных механохимических изменений в композициях и в отдельных ее компонентах.

Ниже этот вопрос рассматривается подробно, здесь же отметим лишь, что данное обстоятельство создает условия для наибольшего развития реакций взаимодействия свободных радикалов.

Вальцевание, смешение, подсушка также сопровождаются реакциями формирования функциональных групп, свободных радикалов, активных центров.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ ПОВЕРХНОСТЬЮ УГЛЕРОДНЫХ ПОРОШКОВ И СВЯЗУЮЩИМ

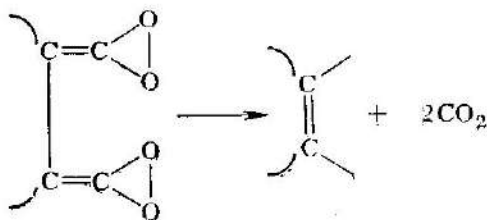
### 4-1. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ПОРОШКОВ

Поверхность углеродных порошков не является равноценной в физико-химическом отношении. Это связано в первую очередь с ее энергетической неоднородностью, обусловленной нескомпенсированностью  $\sigma$ - и  $\pi$ -электронов у атомов, находящихся на гранях и ребрах кристаллитов и составляющих обломки гексагональных колец.

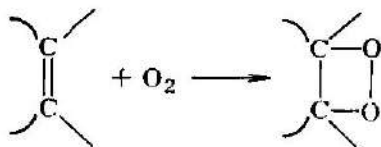
Очевидно, что самый простой путь компенсации этих связей на воздухе при температуре до  $100^\circ\text{C}$  заключается в присоединении к ним атомов кислорода. Образующиеся на поверхности кислородсодержащие группы вместе с активными центрами играют важную роль в формировании структуры и свойств углеграфитовых материалов, в том числе и сажевых агрегатов.

В наиболее упрощенном виде можно предполагать, что при спекании кислородсодержащие группы удаляются так же, как и неразложившиеся углеводороды, и восстанавливаются активные центры на поверхности порошков, способные к рекомбинации со свободными радикалами, которые образуются при коксовании связующего. Следует отметить при этом, что десорбция кислородных групп с поверхности происходит в виде химических соединений, что обуславливает определенные изменения поверхности, в том числе повышение ее гидрофобности.

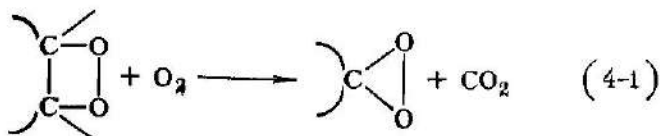
Согласно Б. Пури [4-1] ненасыщенные химические связи, подверженные необратимому бромированию, возникают на углеродных поверхностях только в результате удаления  $\text{CO}_2$ . Это может быть представлено следующей схемой:



В последующем возможна фиксация кислорода на ненасыщенных связях с образованием нейтральных комплексов



Образующийся комплекс при температуре выше 500°C удаляется в виде CO<sub>2</sub>. Последующая обработка кислородом приводит к образованию кислых комплексов

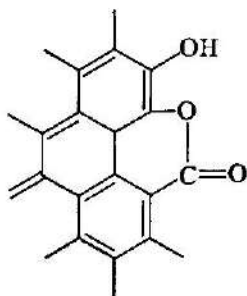


Удаление кислорода с поверхности при ее нагревании (термическая десорбция) происходит в значительном интервале температур. При этом с повышением температуры кислород десорбируется с активных центров, обладающих большей активностью. Удаление хемосорбированных кислородных комплексов с поверхности заканчивается в основном при температуре 1200°C.

Однако верхний предел избытка энергии поверхностных атомов углерода по сравнению с энергией атомов углерода в объеме кристаллитов равен  $5,9 \cdot 10^5$  Дж/моль, т. е. теплоте сублимации углерода. Таким образом, полное удаление хемосорбированного кислорода возможно вместе с испарением углерода с поверхности. В соответствии с этим трудно ожидать только простого взаимодействия активных центров на поверхности с радикалами, образующимися в связующем. Необходимо детальное рассмотрение возникающих функциональных групп и их роли в формировании структуры и свойств углеграфитовых материалов.

Применение различных методов определения кислородсодержащих групп (химический, адсорбционный, инфракрасной спектроскопии, полярографический анализ) позволило установить, что на поверхности углеродных порошков находятся главным образом фенольные (или

гидроксильные) ( $-\text{OH}$ ), карбоксильные ( $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ ),  
 гидроперекисные ( $\text{>C}-\text{O}-\text{OH}$ ), хинонные (или карбо-  
 нильные) ( $\text{>C}=\text{O}$ ),  $\alpha$ -Н-лактоновые  $\text{RCR}'\text{CO}$ , Ф-лак-  
 тоновые  $\text{L}\text{O}$



хроменовые ( $\text{>CHR}$  и  $\text{>CR}$ ) и энольные группы [4-1].

Перечисленными группами далеко не исчерпывается идентификация кислородсодержащих соединений. У саж удается определить лишь группы, которые содержат 20—26% связанного кислорода [4-2].

#### 4-2. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ПОРОШКОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

В качестве предположительного механизма взаимодействия функциональных групп на поверхности сажи с насыщенными молекулами связующего можно считать вполне приемлемой предложенную Д. Халлумом и Г. Драшелом [2-1] схему взаимодействия функциональных групп с насыщенными молекулами эластомера (рис. 4-1).

В данном случае с насыщенными молекулами связующего способны взаимодействовать только хинонные группы. Чем больше их число, тем большее количество водорода способны они оторвать от насыщенных молекул связующего при их восстановлении до гидрохинона. Возникающая при этом перестройка ароматического кольца создает возможность для образования химических связей с радикалом связующего. Таким образом, можно



считать, что число образующихся химических связей с насыщенными молекулами связующего находится в зависимости от содержания хинонных групп на поверхности сажевых частиц.

Интересно, что вторичное окисление гидрохинонов, приводящее, как видно на рис. 4-1, к появлению хинонных групп на поверхности сажа, вызывает рост химических связей с радикалами молекул полимеров. Образование структуры сажевых агрегатов обусловлено возникновением химических связей между связующим и поверхностью сажевых частиц. Число таких связей не

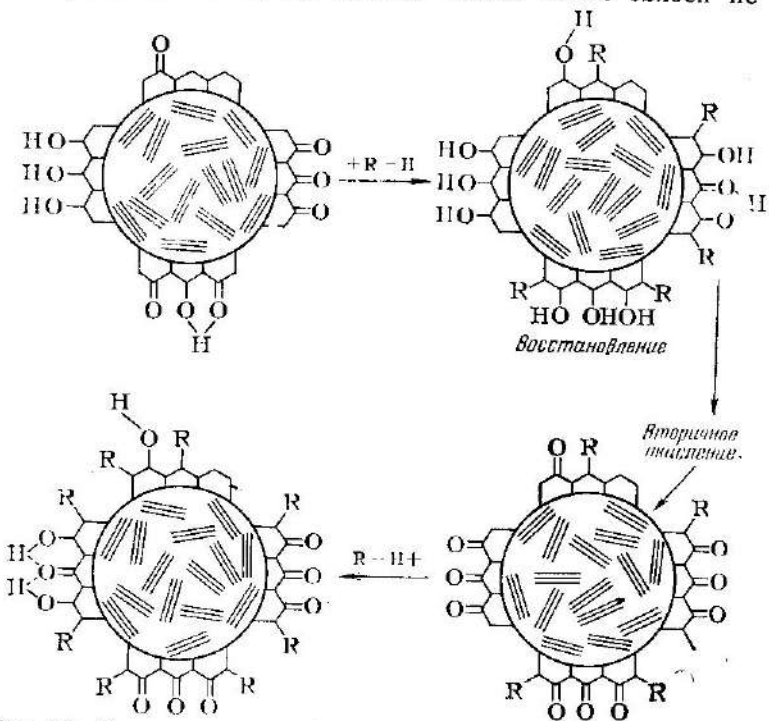


Рис. 4-1. Механизм взаимодействия функциональных групп с насыщенными молекулами связующего [2-1].

должно быть меньше определенного минимума. Чем их больше, тем устойчивее упомянутый тип структуры. Из показанной на рис. 4-1 схемы видно, что вторичное окисление гидрохинонов способствует весьма резкому росту числа химических связей. Указанное обстоятельство подтверждается экспериментальными данными.

Было установлено, что дополнительное нагревание на воздухе композиции сажа — связующее при  $270 \pm 10^\circ\text{C}$  резко увеличивает количество сажевых агрегатов.

Как отмечалось в гл. 2, в каменноугольном пеке также содержатся функциональные группы кислого, главным образом фенольные, и основного, главным образом третичные амины, характера. В связи с этим при смешении, вальцевании и последующем нагревании смесей протекают реакции поликонденсации. Предположительные схемы этих реакций даны в книге [2-1].

Возможно также взаимодействие функциональных, особенно ненасыщенных, групп поверхности углеродных порошков с ненасыщенными группами, присутствующими в молекулах связующего. При этом можно считать, что насыщенные молекулы связующего способны к взаимодействию с хинонными, а ненасыщенные с гидрохинонными группами на поверхности сажи. Наличие на ней тех и других функциональных групп обуславливает протекание реакций смешанного типа.

Одними из наиболее распространенных олефиновых соединений на поверхности сажи являются хиноны, образующиеся на поверхности углеродных частичек. В значительной степени ход описываемых реакций определяется содержанием функциональных групп и степенью ненасыщенности связующего и поверхности порошков.

Необходимо еще раз подчеркнуть, что роль функциональных групп в формировании структуры и свойств углеграфитовых материалов может проявиться лишь при достижении определенного их содержания на  $1 \text{ м}^2$  поверхности порошка или на 1 моль связующего. Различные кислородные и другие комплексы на углеродной поверхности вызывают избирательную сорбцию компонентов из растворов. Природа кислородных комплексов оказывает большее влияние на избирательную адсорбцию, чем общее содержание кислорода на поверхности.

Так, хинонные группы ускоряют предпочтительную сорбцию бензола. Кислород, фиксированный на ненасыщенных связях и не дающий кислых реакций, оказывает очень малое влияние или вообще не влияет на сорбцию паров бензола [4-1].

Роль функциональных групп в протекающих процессах зависит также и от типа реакций взаимодействия углеродной поверхности и связующего. Выше отмечалось, что функциональные группы, главным образом хинон-

ные, способствуют формированию химических связей в реакциях поликонденсации. Те же хинонные группы на поверхности сажи препятствуют процессам радикальной полимеризации, являясь в большей своей части ловушками свободных радикалов. В этом случае наличие функциональных групп на поверхности является неблагоприятным для возникновения химических связей. Регулирование химических свойств поверхности углеродных порошков рассмотрено в работе [2-1].

#### **4-3. ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ, НАХОДЯЩИХСЯ НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ПОРОШКОВ И В СВЯЗУЮЩЕМ**

Рассмотренное выше взаимодействие функциональных групп, находящихся на поверхности углеродитовых порошков и в связующем, не описывает все протекающие в рассматриваемых смесях процессы. Энергия активации этих реакций измеряется десятками и сотнями тысяч джоулей. В то же время эта энергия для реакции парамагнитных центров составляет в большинстве случаев несколько тысяч джоулей [4-4].

В соответствии с этим следует считать возможным формирование связей между углеродными порошками и связующим при взаимодействии их парамагнитных центров, а также цепных превращений в связующем [2-1].

Наличие свободных радикалов на поверхности углеродных порошков отмечается в ряде работ, рассмотренных в [2-1].

По данным К. А. Печковской [3-1] при восстановлении поверхностных функциональных групп, в основном хинонов, гидридом металла или метилировании диазометаном замедление полимеризации стирола полностью прекращается. Однако подобная обработка не оказывает ускоряющего действия, так как присутствие во внешней среде кислорода в достаточном количестве вызывает окисление гидрохинонов до хинонов и новое торможение реакции полимеризации.

Электронно-микроскопические исследования показали [4-5], что при совместном измельчении сажи с полиэтиленом образуются новые типы макроструктур. Их изучение методом ядерного магнитного резонанса позволило обнаружить изменение подвижности протонов в аморфной части полиэтилена. Кроме того, под влиянием напол-

нителя возрастает число неподвижных ядер в полиэтилене, приводящее к росту его жесткости.

Взаимодействие сажи с каменноугольным пеком исследовано методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в работе [4-6]. Показано, что исходная печная сажа ПМ-16Э дает широкую линию поглощения (рис. 4-2), а каменноугольный пек — узкую линию (2720 и 408 А/м соответственно). Форма линий ЭПР поглощения для смеси сажа — пек до нагревания примерно со-

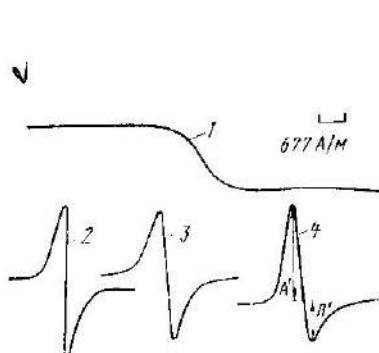


Рис. 4-2. Форма линий ЭПР поглощения [4-6].

1 — печная сажа; 2 — пек высокотемпературный; 3 — исходная сажепечковая композиция; 4 — сажепечковая композиция при 200°C.

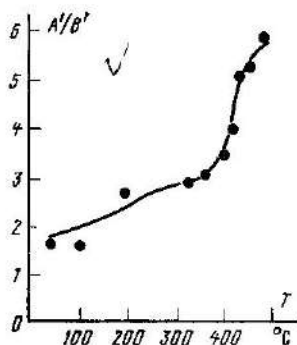


Рис. 4-3. Зависимость асимметрии линий ЭПР сажепечковой композиции от температуры обработки [4-6].

ответствует форме линии для пека, т. е. определяется пеком. При нагревании до 200°C наблюдается рост асимметрии линии (рис. 4-2), т. е. увеличение отношения  $A'/B'$ . Как видно из рис. 4-3, с дальнейшим повышением температуры асимметрия линии ЭПР продолжает увеличиваться, особенно резко после 400°C. Этому соответствует значительное падение сопротивления смеси (рис. 4-4), что отличает рассматриваемую кривую от кривой изменения сопротивления пека.

В связи с тем, что температура получения сажи превышает 1000°C, а линия ЭПР пека симметрична, есть основания считать, что изменения отношения  $A'/B'$  и удельного электрического сопротивления с температурой вызваны образованием химических или квазихимических связей. Согласно теории Ф. Дайсона и Н. Бломбергера [4-7, 4-8] асимметричная линия ЭПР с отношением

$A'/B'$ , равным 2,7, связана с поверхностным эффектом. В рассматриваемом случае согласно рис. 4-3 отношение  $A'/B'$  больше 2,7, что соответствует делокализованному состоянию спинов, которое проявляется в виде диффузии свободных электронов пека в поверхностном слое. Последнее обстоятельство подтверждается увеличением асимметрии линии ЭПР с повышением температуры (рис. 4-5).

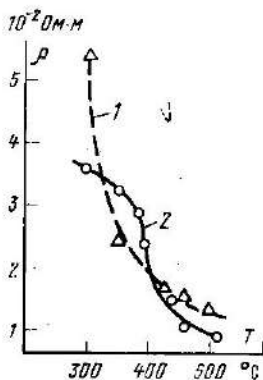


Рис. 4-4. Изменение удельного электрического сопротивления от температуры обработки [4-6]. Шкала  $\rho$  дана в логарифмическом масштабе. 1 — пек высокотемпературный; 2 — сажепексовая композиция.

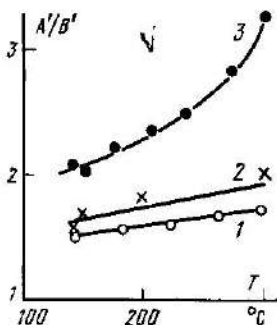


Рис. 4-5. Температурная зависимость асимметрии линии ЭПР для образцов, полученных при разных температурах, °C [4-6]. 1 — 350; 2 — 380; 3 — 400.

Диффузия свободных электронов пека или продуктов его тепловой обработки может происходить только в результате возникновения межмолекулярных связей между сажевыми частичками и макромолекулами пека за счет межмолекулярного перекрытия  $\pi$ -электронных орбит и обменного взаимодействия  $\pi$ -электронов. Последнее обстоятельство должно приводить к уменьшению времени релаксации спинов ( $t$ ). Это явление наблюдается в интервале 380—400°C в смесях сажа — каменноугольный пек, в то время как в пеке  $t$  не изменяется при нагревании до 400°C (рис. 4-6) [4-9].

О химических связях, возникающих между сажей и пеком, свидетельствуют результаты сравнительных исследований смесей графитированной при 2800°C печной

сажи и каменноугольного пека. Как видно из рис. 4-6 и 4-7, использование графитированной сажи приводит к тому, что с ростом температуры отношение  $A'/B'$  практически не изменяется, а изменение времени релаксации и отношения времен релаксации становится приблизительно таким, как в пеке. Указанные данные свидетельствуют об отсутствии или о значительном снижении числа образующихся межмолекулярных связей.

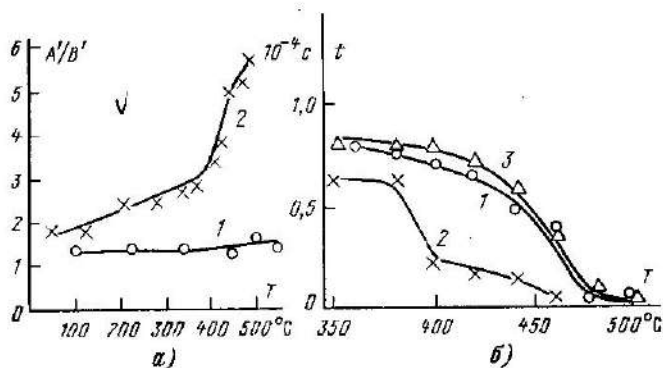


Рис. 4-6. Зависимость асимметрии линии ЭПР поглощения (а) и времени релаксации (б) от температуры обработки [4-9].  
1 — смесь сажа термообработанная (2800°C) — пек; 2 — смесь сажа исходная — пек; 3 — пек.

Приведенные результаты объясняют наблюдавшееся Е. Данненбергом [4-10] падение прочностных свойств наполненных каучуков при термообработке саж в интервале 800—1400°C и снижение в 30 раз концентрации ПМЦ у саж по данным измерений ЭПР поглощения.

Уместно упомянуть также результаты, полученные в [4-11], показавшие, что активная неграфитированная сажа при контакте с полимером до вулканизации заметно снижает подвижность ядер в аморфных областях полимера по сравнению с графитированной сажой.

Существенные различия во взаимодействии с поверхностью сажи наблюдаются при применении других видов связующего. Так, в смесях сажа — фурфуролфенол-формальдегидная смола (ФФФС) асимметрия  $A'/B'$  достигает значения 2,7 при более высокой температуре (500°C), чем для смеси сажа — каменноугольный пек (400°C) (рис. 4-8). Кроме того, в последней смеси кривая  $A'/B'$  имеет максимум [4-12]. Уменьшение сопро-

тивления с повышением температуры обработки выше  $600^{\circ}\text{C}$  замедляется в смеси сажа — пек, а в смеси сажа — ФФФС  $\rho$  продолжается непрерывно. Приведенные на рис. 4-9 изменения частотной зависимости удельного электросопротивления от температуры термообработки смесей сажа — каменноугольный пек и сажа — ФФФС показывают, что при определенных температурах обработки исчезает частотная зависимость сопротивления. Это соответствует отношению  $A'/B' > 2,7$  и свидетельствует о наличии системы сопряжения между ак-

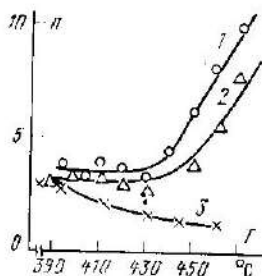


Рис. 4-7. Изменение отношения времен спли-решеточной релаксации, измеренных при 77 и  $300\text{ K}$  с повышением температуры обработки [4-9].

1 — пек; 2 — сажа термообработанная — пек; 3 — сажа исходная — пек.

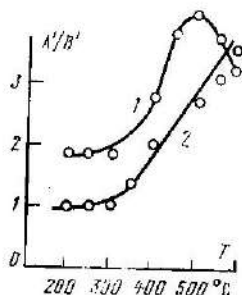


Рис. 4-8. Зависимость параметра асимметрии  $A'/B'$  линии ЭПР в смесях сажа — связующее [4-12].

1 — смесь сажа — каменноугольный пек; 2 — смесь сажа — фурфуролфенолформальдегидная смола.

тивной поверхностью сажи и связующим. Приведенные на рис. 4-9 данные являются дополнительным подтверждением образования химических связей в смесях печная сажа — каменноугольный пек. Применение графитированной (химически неактивной) сажи не приводит к исчезновению частотной зависимости удельного сопротивления во всем исследовавшемся диапазоне температур обработки смесей. Следовательно, поверхность графитированной сажи химически не связана с образующимся коксом связующего.

Как отмечалось в гл. 2, в интервале мезофазных превращений связующего наблюдается почти постоянная концентрация ПМЦ в интервале от  $380$  до  $440^{\circ}\text{C}$  ( $60^{\circ}$ ). В сажепековой композиции этот интервал сужается примерно до  $30$ — $35^{\circ}\text{C}$  (рис. 4-10), что связано, по-видимо-

му, с условиями взаимодействия сажи с пёком, при котором затруднена рекомбинация парамагнитных центров мезофазы, т. е. контакт пёка с сажей препятствует

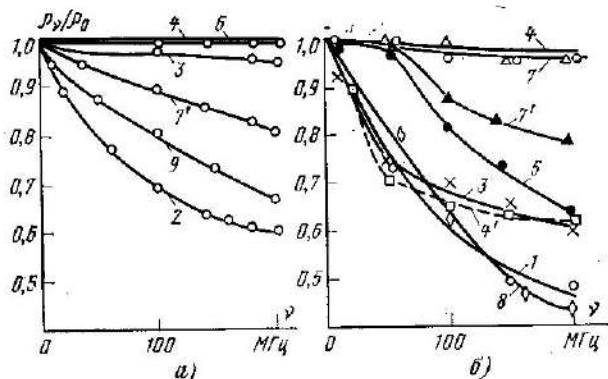


Рис. 4-9. Изменение частотной зависимости удельного электрического сопротивления от температуры термообработки в смесях сажа—каменноугольный пек (а) и сажа — ФФС (б) [4-12].

1 — 320°C; 2 — 350°C; 3 — 400°C; 4 — 500°C; 4' — 500°C (сажа термообработанная при 2800°C); 5 — 550°C (сажа термообработанная при 2800°C); 6 — 600°C; 7 — 650°C; 7' — 650°C (сажа термообработанная при 2800°C); 8 — 120°C; 9 — 180°C.

формированию мезофазы или (при малом содержании сажевого компонента) приводит к изменению ее структуры. В смесях с сажей мезофаза не обнаруживается при микроструктурных исследованиях. Присутствие нескомпенсированных парамагнитных центров в мезофазе доказывается различным влиянием на ее развитие активных (как сажа) и инертных (как кварцевый порошок) частичек. Последние не вызывают прекращения образования мезофазы, а способствуют ее растеканию по своей поверхности [4-13]. Значительное влияние на развитие мезофазы оказывает размер взаимодействующих с ней частичек.

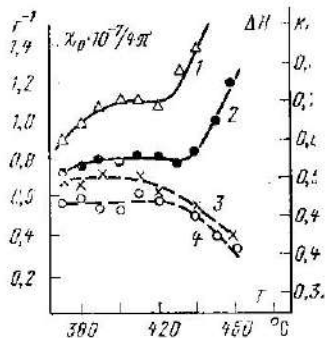


Рис. 4-10. Изменение концентрации ПМЦ и ширины линии ЭПР поглощения ( $\Delta H$ ) с повышением температуры обработки [4-6].

1 — саженековая смесь; 2 — пек; 3 — ширина линии  $\Delta H$  в саженековой смеси; 4 — то же в пёке.



Частички, диаметр которых превышает 50 мкм. препятствуют, а, наоборот, способствуют росту мезофазы [4-14].

Необходимо еще раз подчеркнуть исключительно большую роль кислорода внешней среды как замедлителя, который атакует образующиеся при механической деструкции свободные центры [4-3].

## ГЛАВА ПЯТАЯ

### СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАТУРАЛЬНОГО ГРАФИТА

#### 5-1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Области применения натуральных графитов чрезвычайно разнообразны. К их числу относятся производства: литейное (краски, пасты, припылы), тигельное, смазок, в том числе коллоидно-графитных препаратов, карандашное, огнеупорное, химических источников тока, электродное и электроугольное. Каждая из перечисленных областей выдвигает специфические требования к физико-химическим и технологическим свойствам графитов, что отражается в многочисленных стандартах на его товарные марки.

Одним из наиболее требовательных к качеству графита потребителей является производство щеток для электрических машин, использующее около 2—5% изготовляемого в мире графита и требующее больше аморфизированных и меньше чешуйчатых или плотнокристаллических графитов. Применение натурального графита в производстве электрощеток связано с его важнейшим свойством — способностью работать при нормальных атмосферных условиях в узлах трения с малым износом и коэффициентом трения.

В настоящее время известны разрабатываемые месторождения графитовых руд [5-1, 5-2, 5-12] в следующих странах: 1. В Азии — СССР, КНДР, Южная Корея, Шри Ланка, КНР, Индия, Гонконг. По данным [5-1] Южная Корея и Шри Ланка являются крупнейшими экспортёрами аморфизированного и кристаллического графитов, вывозимых в основном в Японию, США и Англию.

2. В Европе — СССР, Австрия, ЧССР, ФРГ, Италия, Норвегия, Швеция, Югославия, Испания.

3. В Африке — Малагасийская республика (Мадагаскар) также одна из крупнейших экспортеров графита, Кения, ЮАР.

4. В Америке — США, Бразилия, Канада, Мексика.

5. Австралия.

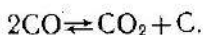
Наиболее крупные кристаллы графита обнаружены в метеоритах.

Графитовые месторождения классифицируются по условиям образования на магматические, пегматитовые, контактно-метасоматические, пневматолитовые и метаморфические [5-3].

В то же время следует отметить, что геологическое происхождение графитов продолжает оставаться спорным. Так, измерение растворимости углерода в магме не говорит в пользу магматического механизма образования графита. Как отмечается ниже, ряд сомнений можно высказать и о метаморфическом происхождении графитов. Графит образовался примерно 470 млн. лет назад при давлениях и температурах, находящихся в очень широких пределах [5-4]. Предполагается, что транспортирование углерода в зону отложения графита наиболее вероятно осуществлялось через окись углерода. Другие источники углерода (углеродные пары, сульфиды углерода, цианистые соединения, углеводороды) или не играли вообще, или играли незначительную роль в формировании графитовых отложений вследствие ряда причин, упомянутых, в частности, в [5-4].

Разложение же окиси углерода ускорялось, по-видимому, в результате преимущественно каталитического действия железного колчедана (пирита) и красного железняка (гематита), обнаруживаемых в некоторых случаях внутри отдельных графитовых образований.

Согласно реакции Будуара углерод образуется по реакции



Наиболее вероятным источником этой реакции представляются карбонаты, дающие при разложении значительное количество двуокиси углерода и обеспечивающие протекание реакции образования окиси углерода. Последующая диссоциация окиси углерода катализируется при атмосферном давлении:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в интервале 420—470°C,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при 250°C;  $\text{MgO}$  при 290°C, углеродом при 300°C, каолином при 450—475°C,  $\text{SiO}_2$  в интервале

475—525°C и катализаторами из чистых переходных металлов: Fe при 650°C, Ni при 800°C и Co при 925°C.

Поскольку углерод катализирует разложение CO уже при 300°C, эта реакция возможна и при температурах ниже 300°C при давлениях выше 100 МПа, так как рост давления способствует протеканию этой реакции.

## 5-2. МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ВИДЫ

Графитовые руды классифицируются по структуре извлекаемых из них концентратов на чешуйчатые, плотнокристаллические и аморфизированные. Кроме того, в рудах обнаружены метаморфизированные угли.

Главный промышленный источник чешуйчатого графита — месторождения, содержащие в руде 1—17% графита, главным образом чешуйчатого строения, при небольшом количестве аморфизированного компонента. В СССР к их числу относятся Тайгинское (у оз. Тайга на Урале) с содержанием графита в руде 1—3%, а также Завальевское, Петровское и Старокрымское (УССР) с содержанием графита 1—8%. Характерной особенностью графитов этих месторождений является их устойчивое чешуйчатое строение и сравнительно легкая обогащаемость.

Крупночешуйчатые графиты получают из руд, находящихся в кристаллических известняках (промышленные разработки в провинциях Онтарио и Квебек в Канаде).

Плотнокристаллические графиты извлекаются из руд Ботогольского месторождения (Восточные Саяны, СССР) и республики Шри Ланка. В этих рудах содержится графита более 40—60%. Для них характерна неоднородность строения и технологических свойств не только в пределах одного месторождения, но и в одном разрабатываемом районе (участке) месторождения. Особенно уникальным в этом отношении и с точки зрения ценных технологических свойств является Ботогольское месторождение [5-5, 5-6]. Структурные исследования его руд показали присутствие в них всех известных видов графита — плотнокристаллического, древовидного, каплевидного и чешуйчатого (рис. 5-1).

Плотнокристаллический графит, составляющий большую часть графитового концентрата ботогольских руд, залегает в виде сплошных жил. Среди других морфологических видов графита, наблюдаемых в ботогольских

рудах, следует упомянуть концентрически скорлуповатый графит, внутри которого обнаружены остатки кристаллов полевого шпата (рис. 5-1, *д*).

Электронно-графические и рентгеноструктурные исследования различных образцов ботогольского графита [5-7] позволили выявить две группы графитов:

а) с высокой степенью трехмерной упорядоченности, но со значительным количеством ромбоэдрического графита. По степени совершенства кристаллической решетки эта группа сходна с графитом цейлонского место-

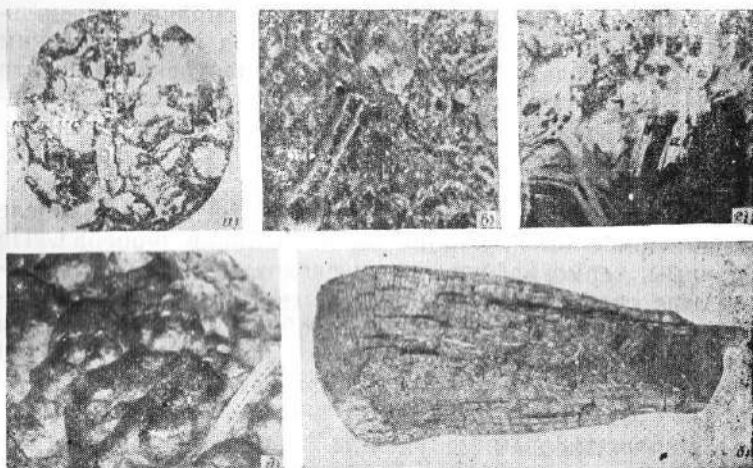


Рис. 5-1. Макроструктура натуральных графитов [5-7].

*а* — плотнокристаллического; *б* — древесинного; *в* — каплевидного; *г* — чешуйчатого; *д* — скорлуповатого,  $\times 70$ .

рождения. Точнее говоря, эта сходимость качественная, поскольку просмотр нескольких тысяч рентгенограмм образцов цейлонского графита не позволил найти среди них хотя бы две одинаковых [5-8];

б) с заметно пониженной степенью трехмерной упорядоченности.

Ромбоэдрическая модификация наблюдается во всех видах кристаллических графитов, в частности она обнаружена в графитах Шри Ланка, баварском.

Присутствие в графитовой руде термодинамически нестабильной ромбоэдрической модификации в количестве до 30% и компонентов с пониженной степенью трех-

мерной упорядоченности позволяет предполагать, что после образования углеродистых отложений (наиболее вероятно, из карбонатного углерода) происходили их метаморфические превращения.

Известно, что в результате интенсивной деформации натурального графита (при размоле и приложении больших внешних давлений) наблюдается рост содержания компонента с ромбоэдрической решеткой. При нагревании до  $3000^{\circ}\text{C}$  возможен практически полный переход ромбоэдрического графита в гексагональный.

Обнаруживаемые дендритовидные скопления (рис. 5-1,б) выделяются по трещинам спайности в кальците. Они возникают, по-видимому, под каталитическим действием железистых компонентов пироксена и биотита [5-7]. Интересно отметить, что этот вид графита, отличающийся повышенной мягкостью, особенно ценился в 50-х и 60-х годах прошлого столетия, когда месторождение разрабатывалось И. Алибером (1847—1861 гг.) в целях получения карандашного графита, в том числе для нюрнбергской карандашной фабрики Фабера<sup>1</sup>. По данным термографических исследований [5-7] древовидные графитовые агрегаты имеют неоднородный состав, включающий волокнистые образования и чешуйки графита. Кроме того, наблюдается постепенный переход дендритного графита в плотнокристаллический.

### 5-3. АМОРФИЗИРОВАННЫЕ ГРАФИТЫ

Наблюдаемые в ботогольских рудах включения аморфизированного графита являются, по мнению специалистов-геологов, продуктом последовательного генезиса углей. Это мнение несмотря на то что в отдельных месторождениях известны случаи перехода графитовых образований в каменные угли, не представляется достаточно убедительным.

О спорности этой точки зрения свидетельствует значительно меньшая по сравнению с антрацитом способность графита к структурной перестройке при нагревании до  $2700^{\circ}\text{C}$ , а показанные ниже возможности перевода кристаллических графитов в состояние, близкое по структуре и свойствам к аморфизированному, дает осно-

---

<sup>1</sup> Интересно отметить, что фирма Фабера покупала ботогольский графит по цене в 5 раз дороже цейлонского и в 25 раз дороже австрийского [5-6].

вание предполагать обратный переход кристаллического графита в аморфизированный под действием внешних нагрузок.

К числу разрабатываемых в СССР месторождений аморфизированного графита относятся только руды плотной разновидности Ногинского и Курейского месторождений (Восточная Сибирь). Содержание графита в руде, как правило, превышает 80%. Однако обогащение руды чрезвычайно затруднено вследствие тесного сращения графита с нерудными минералами, что вызывает необходимость применения графитов с содержанием примесей 10--25%.

Состав золы определяется примесными минералами, к числу которых относятся нефелины, сиениты, кварц, микроклин, биотитовые гнейсы, пироксен, полевошпат. В наибольшем количестве в золе содержатся соединения кремния, железа, натрия, калия, алюминия, магния. Однако распределение примесей в золе и их влияние на технологические свойства требуют еще детального изучения<sup>1</sup>.

Таблица 5-1

**Курейские и ногинские графиты [5-9]**

Месторождение	Содержание, %				Выход лущих, %	Насыщенная плотность, кг/м <sup>3</sup>	Удельная пористость по адсорбции азота, м <sup>3</sup> /г
	зольных примесей	влаги	серы	железа			
Курейское:							
партия 1 . . .	10,51	0,88	1,42	1,82	1,40	698	7,0
партия 2 . . .	17,10	1,03	1,07	2,20	1,47	763	7,4
Ногинское . . . .	17,61	0,99	0,13	0,97	1,40	488	15,6

Из приведенных в табл. 5-1 параметров графитов Ногинского и Курейского месторождений видно, что в графите Ногинского месторождения содержится значительно меньше серы и железа. Другой интересной особенностью графита Ногинского месторождения является

<sup>1</sup> Вместе с тем имеются достаточные основания утверждать, что стабильные антифрикционные характеристики натуральных графитов могут быть получены только при строгом регулировании содержания зольных примесей.

его относительно высокая удельная поверхность, приближающаяся к удельной поверхности печной сажи. Это последнее обстоятельство обуславливает чрезвычайно большой практический интерес к проблеме замены печной сажи графитом Ногинского месторождения в производстве углеграфитовых материалов, например при изготовлении электродов.

Искусственная аморфизация кристаллического графита позволяет расшифровать структуру графитов, не имеющих ярко выраженного кристаллического строения [2-1].

Сравнительная рентгеноструктурная оценка графитов Ногинского и Курейского месторождений показывает, что последний имеет меньшее межслоевое расстояние, повышенное значение среднего диаметра кристаллитов и степени графитации. В графите Курейского месторождения присутствует чешуйчатый кристаллический компонент, который в ногинском графите отмечается в значительно меньшем количестве, хотя неоднородность микроструктуры в нем также имеет место [5-9].

#### **5.4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ**

Основные показатели технологической классификации графитовых руд, данные А. Ш. Аронскиндом [5-3], приведены в табл. 5-2.

Подобная классификация дает лишь предварительное представление о качестве графита. Окончательно целесообразность разработки того или иного месторождения и даже определенной его части выявляется технологическими испытаниями представительных партий графита. Среди этих испытаний весьма интересной представляется оценка способности графитовых порошков прессоваться без связующего. Эта характеристика может быть показателем, контролирующим пригодность графита для ряда практических целей.

#### **5.5. ДЕФЕКТЫ В ГРАФИТЕ**

Рентгеноструктурные и микроскопические исследования моно- и поликристаллов натурального графита позволяют обнаружить в них ряд отклонений от идеальной упаковки атомов в гексагональной решетке графита

## Технологическая классификация графитовых руд

Тип руды по основным разновидностям графита	Содержание и характеристика графита	Примесные материалы	Обогащаемые флотация
Кристаллический	От 1 до 6%, редко до 10—12%. Имеются чисто чешуйчатые и смешанные руды с чешуйчатым и плотнокристаллическим графитом	Кристаллические сланцы, гнейсы, кварцы, граниты и габро	Высокое извлечение углерода (более 90%) и высокая степень обогащения в основной и первых очистных флотациях
Кристаллический и аморфизированный	От 0,5 до 12%, редко 60—90%. Преобладает графит чешуйчатый и плотнокристаллический, в незначительном количестве аморфизированный. Содержатся различные виды графита можно оценивать методом термографического и рентгенографического анализов	Нефелины, сланцы и сланцы	Меняющаяся степень обогащения от средней до незначительной. Возрастают потери углерода
Аморфизированный	От 1 до 90% в виде распыленной и плотной руды	Кварциты и сланцы кремнисто-слюдистые, глинисто-карбонатные, углисто-глинистые	Большие потери углерода с хвостовым продуктом (50—90%), незначительная степень обогащения



(рис. 5-2) в виде линейных дефектов в основном дислокационной природы.

Дислокации в графите описываются в виде искажений в упаковке гексагональных слоев, нарушений плоскости гексагонов, что нарушает  $sp^2$ -гибридизацию углеродных атомов, разрывов расположения атомов внутри гексагонов и вакансий в решетке, деформаций углеродных связей, двойникования и полигонизации кристаллов. Перечисленные так называемые простые дефекты также являются идеальными и в различных сочетаниях дают сложные дефекты, действительно существующие в графите.

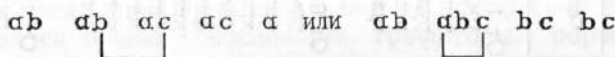


Рис. 5-2. Сетка дислокаций в чешуйчатом графите Тайгинского месторождения,  $\times 25\ 000$ .

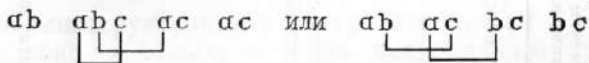
Ниже следует описание некоторых из перечисленных дефектов.

а) Искажения в упаковке [5-11] могут рассматриваться как отклонения от совершенства структуры в виде поворотов слоев и нерегулярности упаковки. Встречаемое у натуральных графитов в рудах, а также после приложения деформирующих сил регулярное расположение атомов  $abc$ ,  $abc$  дает ромбоэдрическую решетку кристалла.

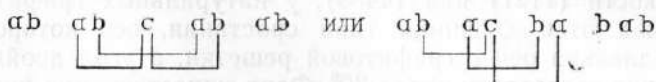
В идеальной гексагональной решетке порядок расположения слоев изображается символами  $ab\ ab\ ab$ . Отклонения могут быть представлены в виде



В этом случае имеется один триплет слоев с ромбоэдрическим расположением атомов, возникающий в результате удаления части одного слоя и закрытия образовавшейся щели.



Две последние схемы показывают два «перекрывающихся» триплета слоев в ромбоэдрической решетке



В этом случае один слой вставлен между слоями или  $a$  и  $b$ , или  $b$  и  $a$ . Здесь имеют место три нарушения упаковки.

Рентгеновским методом могут быть оценены искажения в упаковке в пределах области когерентного рассеяния рентгеновских лучей с линейными размерами  $10^{-5}$ — $10^{-6}$  см, внутри которого рентгеновские лучи связаны определенной разностью фаз, кратной  $2\pi$  в направлении брэгговского угла  $\theta$ . Для рентгеновских лучей, рассеянных другими областями, разность фаз в направлении угла  $\theta$  не равна  $n2\pi$ .

б) Дефекты связей и вакансии подробно описаны А. Уббелоде и Ф. Льюисом [5-10]. К ним относятся ненасыщенные электронные валентные краевые связи углеродных атомов, дырочные и клещевидные дефекты, связанные с образованием пустот или разрывов в гексагональной сетке углеродных атомов. Это может произойти, в частности, в результате появления термических дефектов при нагревании графита выше  $2500^\circ\text{C}$ .

У клещевидных дефектов в результате отклонения угловых атомов от правильного расположения происходит изгибание углеродной сетки. Одним из вариантов такого искривления может быть винтовая дислокация. На основании данных рентгеноструктурного анализа образование подобных неплоских складчатых сеток предполагается у естественных графитов.

в) В результате деформации графитового кристаллита возможно его двойникование. Это процесс скачкообразного деления кристаллита плоскостью двойникования на две части, кристаллическая решетка каждой из которых становится зеркальным отображением другой части решетки, лежащей по другую сторону от плоскости двойникования (рис. 5-3). Характерно, что деформация двойникованием весьма распространена у кристаллитов с гексагональной решеткой, поскольку у них ограничено число плоскостей скольжения.

Расслоения и расколы в графитовом кристалле возможны также и по базисным плоскостям. В связи с этим, кроме упомянутого выше двойникования по плоскости  $(11\bar{2}1)$  или  $(44\bar{8}3)$ , у натуральных графитов наблюдаются двойники типа срастания, ось которого параллельна оси  $c$  графитовой решетки, а угол двойникования составляет около  $30^\circ$ . Факт существования двойниковых кристаллов графита подтвержден в [5-15, 5-16] совпадением углов между рефlekсами на монокроматических лауэграммах и электронно-микроскопических снимках графитового монокристалла.

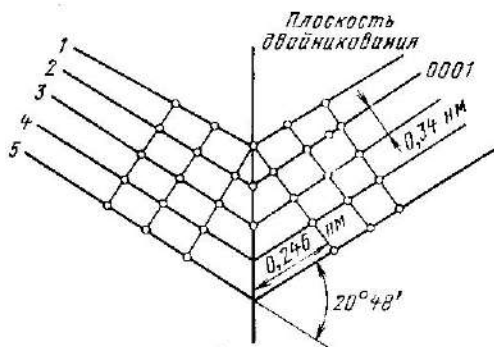


Рис. 5-3. Схема расположения атомов слоев при двойниковании графитового кристалла.

Двойники наблюдаются у чешуйчатых графитов, из которых можно выделить хорошо организованные кристаллы с гексагональной упаковкой. Предположение о скольжении слоев внутри графитовых кристаллов хорошо согласуется с электронной микрофотографией кристалла, показывающей по муаровой сетке смещение слоев на малые углы (рис. 5-2).

г) С. Т. Конобеевский и И. И. Мирер при исследовании деформированных изгибом кристаллов каменной соли установили, что образующиеся на лауэграммах радиально вытянутые пятна (полосы астеризма) расщепляются при отжиге на отдельные рефlekсы [5-13]. Подобного рода картины наблюдались при деформации изгибом чешуйки мадагаскарского графита и последующей ее термообработке [5-14]. Как видно из рис. 5-4, лауэграммы отожженной монокристаллической чешуйки графита, деформированной и отожженной после деформации, полностью соответствуют картинам, наблюдавшимся С. Т. Конобеевским и И. И. Мирер и впоследствии описанным в ряде других работ по полигонизации

металлических кристаллов. Единственным вероятным объяснением этого явления может быть представление о генерировании дислокаций при деформации кристалла и движении их по его плоскостям скольжения.

Рис. 5-4. Лауэграмма деформированного графитового монокристалла после отжига (2800°C, 2 ч) [5-14].



В дальнейшем при отжиге происходит перегруппировка дислокаций и частичное их взаимоуничтожение при встрече с дислокациями противоположного знака.

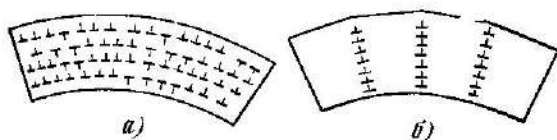


Рис. 5-5. Схема распределения дислокаций в деформированном изгибом кристалле.

а — до и б — после полигонизации; ⊥ и Т — дислокации противоположных знаков [5-13].

Избыточные дислокации одного знака, не встретившиеся с дислокациями противоположного знака, под влиянием упругого взаимодействия образуют границы, перпендикулярные плоскости скольжения и не вызывающие появления дальнедействующих полей напряжения. При этом образуются полигоны — области кристалла, свободные от дислокаций (рис. 5-5).

### 5-6. ТЕКСТУРА ГРАФИТОВЫХ ЧАСТИЧЕК

Рассмотрение текстур-рентгенограмм кристаллических графитов позволяет установить кристаллографическую текстуру в графитовых частичках (рис. 5-6), неправильно отождествляемую с наблюдаемой под световым микроскопом волокнистой структурой. Количественно текстура оценивается по размерам дуг максимумов интенсивности вдоль дебаевских колец. Чем меньше дуги и соответственно углы дисперсии, определяемые разбросом нормалей от заданного направления, тем отчетливее текстура. Так, у чешуек цейлонского графита

на лауэграмме имеются точечные рефлексы, характерные для монокристалла [5-17].

Наличие хорошо модулированного рефлекса (10) и слабая интенсивность линии (002) указывают на хорошо выраженную текстуру плоскостей. При отсутствии таковой, например, у древовидного графита, дуги весьма

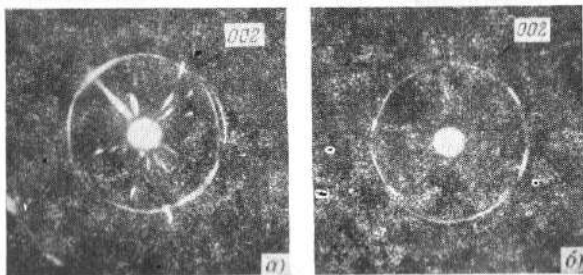


Рис. 5-6. Рентгенограмма волокнистой структуры (а) и пучкообразной текстуры (б) плотнокристаллического графита [5-16].

вытянуты, что связано с разориентировкой чешуек графита, образующих древовидную частичку. Текстур-рентгенограмма плотнокристаллического графита (рис. 5-6, б) показывает, что отражение (002) дает сплошную линию очень слабой интенсивности, на фоне которой наблюдается восемь азимутально расположенных рефлексов высокой интенсивности. Эта рентгенограмма свидетельствует о том, что группа зерен графита располагается в форме восьми расходящихся лепестков.

Число интенсивных рефлексов может изменяться и свидетельствовать о различии в количестве группировок графитовых частичек в агрегатах.

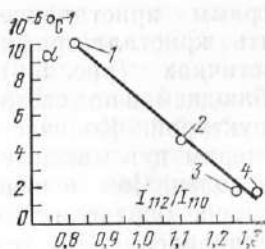


Рис. 5-7. Связь линейного термического расширения натуральных графитов различных месторождений в направлении, перпендикулярном давлению прессования, с отношением интенсивностей линий (112) и (110) [2-1].

1-4 — графиты различных месторождений.

Кристаллографическая текстура графитовых частичек хорошо прослеживается при определении зависимости линейного термического расширения от степени трехмерной упорядоченности, определяемой из отношения интенсивностей рентгенографических линий (112) и (110).

Из приведенной на рис. 5-7 зависимости видно, что линейное термическое расширение ( $\alpha$ ) в направлении, перпендикулярном оси прессования, связано с отношением  $I_{112}/I_{110}$  линейной зависимостью.

Степень трехмерной упорядоченности натуральных графитов влияет на анизотропию линейного расширения. Коэффициент анизотропии линейного расширения растет с повышением отношения  $I_{112}/I_{110}$ .

## ГЛАВА ШЕСТАЯ

### КОЛЛОИДНЫЙ ГРАФИТ

Коллоидный графит представляет собой водные, спиртовые, масляные, парафиновые суспензии натурального или искусственного (из графитированных антрацитов) графита с размером частичек в основном меньше 4 мкм и массовой концентрацией 3—25%. Лучшие свойства обеспечиваются при получении частичек менее 1 мкм, что соответствует истинно коллоидному раствору. Последний отличается от суспензии сравнительно меньшей скоростью седиментации частичек. Данная характеристика является одной из основных для коллоидно-графитных растворов. Она обычно определяется как падение концентрации графита (в процентах) после отстаивания от нескольких минут до нескольких часов (3—8 ч). Изменение концентрации определяется не только дисперсностью графита, но и вязкостью дисперсной среды и степенью взаимодействия между частичками. Вязкость коллоидных растворов растет с увеличением отношения диаметра частички к ее толщине.

Основное применение коллоидно-графитовых препаратов — смазка штампов и матриц для горячей штамповки,ковки, прессования выдавливанием, волочения черных и цветных металлов и сплавов, смазка чугунных форм для изготовления стеклянной тары в целях хорошего отделения стекла от литевых форм, смазка тяжело-

нагруженных подшипников скольжения, работающих при повышенных температурах. Эксплуатационные характеристики коллоидно-графитовых препаратов, используемых в качестве смазки, обуславливаются их реологическими свойствами, определяемыми формой и структурой графитовых частичек, их концентрацией, дисперсионной средой, пептизирующими добавками.

Одним из ограничений в применении коллоидно-графитовых препаратов в качестве смазки является их электропроводность, вызывающая повышенную коррозионную активность. Снижение коррозии смазываемых металлов может быть достигнуто покрытием поверхности графитовых частичек органическими и кремнийорганическими радикалами. Наилучшие результаты были получены химической прививкой радикалов, содержащих эпоксигруппы, способствующие одновременно со снижением коррозионной активности улучшению защитных свойств смазки [6-1].

Было установлено [6-2], что при испарении гидро- и олеозолей, нанесенных на поверхность, графитовые кристаллиты хорошо ориентируются параллельно плоскости подложки. При этом имеет место адсорбция частичек на поверхности.

По адгезии к металлическим поверхностям и способности к образованию зеркальной поверхности коллоидный графит превосходит все остальные смазочные материалы. Это свойство коллоидного графита позволяет использовать его для покрытия форм, применяемых при литье под давлением, а также поверхностей для поглощения и отражения тепловых лучей [6-2]. Последние характеристики зависят от степени шероховатости, образуемой коллоидным графитом поверхности.

Коллоидно-графитовые препараты нашли применение в качестве электропроводящего покрытия стеклянных электронно-лучевых трубок и магнитных лент для звукозаписи.

Для покрытия электронно-лучевых трубок применяются графитовые суспензии из смеси частичек с размерами 20—50 и менее 5 мкм [6-3]. Для улучшения сцепления с покрываемой поверхностью используются силикат калия, крахмал, резина. Имеются также сухие графитовые препараты с размерами частичек до 3 мкм.

Назначение дисперсионной среды (воды, спиртов, ацетона, уксусной кислоты) — предотвращать агрегиро-

вание графитовых частичек. Концентрация графита в зависимости от назначения препарата колеблется в широких пределах (от 3 до 25% у гидрозолей). Препараты с высокими концентрациями графита применяются в виде паст. Последние обладают хорошими связующими свойствами, которые в сочетании с электропроводностью определяют их ценные технологические свойства.

Для улучшения эксплуатационных свойств коллоидно-графитовых препаратов используются различные присадки, в частности поверхностно-активные вещества, хорошо адсорбирующиеся на поверхности частичек, изменяющие их физические и химические свойства и препятствующие их агрегированию [6-4].

При использовании неводных сред небольшие добавки воды способствуют стабилизации коллоидного графита, по-видимому, вследствие того, что частички графита в олеозолях заряжены положительно. Электрический заряд позволяет наблюдать их направленное движение в электрическом поле. Это свойство может быть использовано для совместного осаждения графита с различными металлами и получения таким образом металлографитных покрытий различного назначения. Ничтожные добавки электролита к золю вызывают его коагуляцию.

Аммиак оказывает пептизирующее действие в водных растворах, что объясняется [6-4] регулированием рН дисперсионной среды. Добавки аммиака позволяют осуществить быстрый перевод графитового препарата из состояния геля в золь. Аналогично действие гидроксида натрия, которая благодаря ионам  $\text{Na}^+$  способствует нейтрализации в водной среде зарядов графитовых частичек. Способность коллоидных растворов к коагуляции — важная технологическая характеристика продукта. Чем выше способность к коагуляции, тем слабее адгезия к поверхности и получают осадки с большей пористостью.

Добавляемые в коллоидный раствор стабилизаторы образуют адсорбционный защитный слой на поверхности частичек, одновременно облегчая их измельчение. Такое действие оказывают и поверхностно-активные вещества, например олеат натрия, сульфонаты, сульфит-целлюлозный щелок или высокомолекулярные коллоиды — декстрин, карбоксиметилцеллюлоза и др. Необходимая их



концентрация увеличивается с ростом дисперсности графитовых частичек в связи с тем, что адсорбция этих добавок практически прямо пропорциональна поверхности частичек. Добавки поверхностно-активных веществ препятствуют коагуляции графитовых частичек и способствуют их дальнейшему диспергированию.

Первые коллоидные графитовые препараты были получены в XIX в. Ачесоном методом многократной декантации суспензий измельченного искусственного графита в водных растворах танина. Разработанные Ачесоном коллоидные препараты были названы «ойлдаг» и «аквадаг» — масляная и водная дисперсия [5-8]. Окончание в этих обозначениях «даг» состоит из начальных букв слов «дезагрегация Ачесоном графита». Танин и сейчас применяется в целях пептизации. Вначале готовят смеси графитовых частичек, предварительно прошедших декантацию с таниновой кислотой и водой. Затем полученную пасту смешивают с водой и аммиаком и подвергают ультразвуковой обработке для дальнейшего уменьшения размеров суспендированных частичек.

Другим путем получения коллоидного графита является превращение поверхности тонкоизмельченных графитовых частичек в гидрофильную. Это возможно при возникновении на ней кислородсодержащих функциональных групп (карбоксильных и фенольных), способствующих ее смачиванию, а следовательно, пептизации [6-5]. С указанной целью термически обеззоленный натуральный графит чешуйчатого строения подвергают вибрационному измельчению и последующей обработке смесью безводных азотной и серной кислот и воды при температуре 90°C. При другой температуре обработки снижается выход и дисперсность графитовых частичек. Присутствие воды в смеси обязательно, поскольку известно, что она способствует разложению солей графита. Применяемая для диспергирования смесь состоит (в процентах по массе) из безводной азотной кислоты 8-14, безводной серной кислоты 76-82 и воды 4-16.

Конечной стадией обработки графитовых частичек в кислотах является образование графитовой окиси. Ограничение времени и температуры обработки, а также размеров диспергируемых частиц позволяет приостановить этот процесс на стадии образования коллоидного графита.

После указанной обработки графитовые частички тщательно отмываются от окисляющей смеси, фильтруются и становятся способными к образованию коллоидных растворов с водой, метиловым и этиловым спиртами, ацетоном. Особые преимущества коллоидного графита этого вида — способность при высыхании к образованию пленок с хорошей адгезией к подложке, со стабильной электрической проводимостью и с отсутствием газовыделения. В зависимости от условий приготовления удельная поверхность частичек находится в пределах 1000—1500 м<sup>2</sup>/г.

Согласно [6-6] графитовые порошки окисляются растворами хлората калия в дымящей азотной кислоте или перманганатом калия в смеси серной кислоты и нитрата натрия. Полученные такими способами суспензии после промывок водой нейтрализуются слабыми растворами щелочей. Основной механизм действия окислителя — проникновение реакционной смеси между слоями чешуйчатого графита. Эта реакция, описанная Броди [5-10], сопровождается, действительно, набуханием графитовых чешуек в направлении оси *c*. Одновременно с этим происходят разрывы C—C связей в гексагонах. При обработке в кислотах неграфитированных углеродных веществ происходит их избирательное превращение.

Формирование частичек коллоидных размеров как механическим, так и химическим диспергированием сопровождается аморфизацией кристаллической решетки. Нагревание графитовой окиси выше 135°C также приводит к проходящей через несколько стадий аморфизации слоистой структуры с раздвинутыми до 0,635—1,16 нм<sup>1</sup> и неупорядоченно располагающимися углеродными гексагонами и образованию трехмерно неупорядоченного углерода с высокой степенью дисперсности. Стадии окисления графита кислотами можно проследить под электронным микроскопом, где наблюдается в процессе выдержки в смеси серной и азотной кислот исчезновение описанных выше муаровых полос, доказывающее ликвидацию графитовых кристаллитов.

---

<sup>1</sup> Первое значение получено для сухой окиси графита, второе — для ее водной суспензии.

## ГЛАВА СЕДЬМАЯ ПИРОЛИТИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД

### 7-1. ВВЕДЕНИЕ

Пиролитический углерод, продукт разложения углеродсодержащих соединений на горячих поверхностях, может быть получен путем пиролиза этих соединений в конденсированной фазе или наиболее распространенным методом осаждения из гомогенно или гетерогенно разлагающихся газов и паров.

Пиролитический углерод — новый и в то же время один из наиболее старых продуктов в производстве углеграфитовых материалов. Еще в конце прошлого столетия и вплоть до второй мировой войны было известно применение ретортного углерода или блестящего угля (Glanzkohle). Он образуется в верхних частях реторт, применяемых для производства генераторного газа, и отличается относительно высокими значениями модуля упругости, электрической проводимости, а также способностью к поддержанию устойчивой переходной пленки скользящего электрического контакта у графитированных электродов, в материал которых он входит в качестве одного из компонентов. В связи с резким послевоенным развитием использования природного газа заводы по производству генераторного газа прекратили свое существование и вместе с ними практически закончилась переработка ретортного углерода в углеграфитовые изделия.

Однако применение пиролитического углерода начиная с конца 50-х годов вновь начало расширяться. Высокая плотность (более 98,5% теоретической), возможность широкого регулирования анизотропии, тепло- и электропроводности, создания покрытий из пироуглерода на изделиях сложных форм и больших размеров — все это вызвало появление большого числа работ по исследованию условий формирования структуры и свойств этого перспективного для новой техники материала.

Изучение различных видов пиролитического углерода позволяет сделать вывод о том, что он представляет собой класс материалов, отличающихся структурой и свойствами и объединенных только принципом получения из

парогазовой фазы. Известны два основных вида пироуглерода, структура и свойства которых определяются температурами образования: низкотемпературный (800—1100°C) и высокотемпературный пирографит (1400—2200°C).

Новые области применения пироуглерода: вкладыши критических сечений сопловых блоков ракетных двигателей [7-1], покрытие камер сгорания ракетных двигателей, углеродные сопротивления (покрытие на керамике), газоплотное покрытие тепловыделяющих элементов для высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов

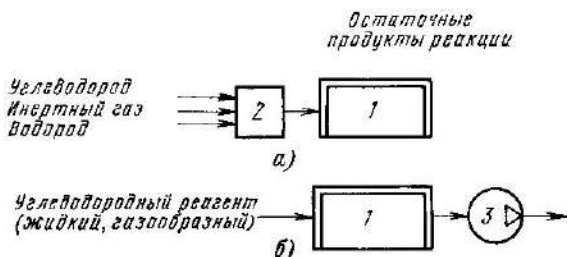


Рис. 7-1. Основные технологические схемы изготовления пироуглерода [7-28].

а — метод получения при атмосферном давлении; б — вакуумный метод; 1 — электрическая печь (сопротивления или индукционная); 2 — смеситель; 3 — вакуумный насос.

[7-2], объемное уплотнение графитовой теплообменной аппаратуры, покрытие графитовых тиглей для плавки высокотемпературных металлов и огнеупоров, электроды для химического и спектрального анализов, материалы для работы в коррозионных жидких средах, высокотемпературные нагреватели [7-3].

Весьма перспективным представляется использование пиролитических углеродных покрытий деталей клапана искусственного сердца [7-4], [7-24]. Интересно применение пиролитического углерода в качестве связующего для цементации волокнистых и сыпучих компонентов.

Перечисленные выше особые свойства пиролитического углерода позволяют надеяться на дальнейшее расширение его производства при условии ликвидации таких ограничений, как его сложность и высокая стоимость.

Основные технологические схемы изготовления пироуглерода на твердых подложках показаны на рис. 7-1.

Как видно из рисунка, углеродсодержащие газы к горячим поверхностям изделий (углеграфитовым, керамическим, металлическим), которые находятся в печи, подаются потоком транспортирующего газа или за счет диффузии в вакуумированном объеме (вакуум  $10-10^{-5}$  Па). Покрываемые поверхности и продукты отложения нагреваются путем прямого пропускания через них электрического тока или методом высокочастотного нагрева. Образующийся на горячих поверхностях пироуглерод создает по мере отложения тепловую изоляцию, что вызывает температурные перепады по сечению покрытия. В другом случае поверхности отложения нагреваются только или дополнительно излучением от постороннего источника, что обеспечивает большее постоянство температуры на поверхности отложения. Сферические тела покрываются в кипящем слое при использовании в качестве транспортного газа гелия, азота и аргона.

Термическая и термопластическая обработка пирографита приводит к модификации его структуры.

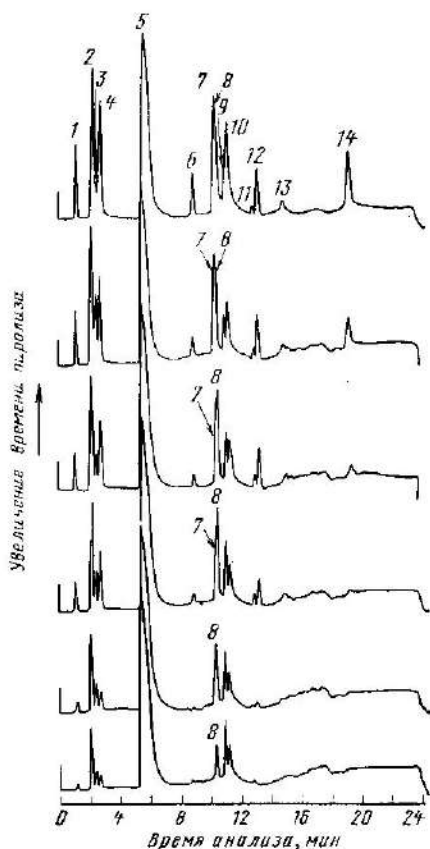
## **7-2. МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ПИРОУГЛЕРОДА**

Существующее представление о механизме образования пироуглерода не имеет пока достаточного экспериментального подтверждения главным образом вследствие отсутствия необходимых данных о промежуточных продуктах пиролиза, особенно при температурах выше  $1000^{\circ}\text{C}$ .

Очевидно, следует согласиться с Р. Грисдейлом [7-5], что при пиролизе образуется ряд веществ от водорода из метана до высокомолекулярных соединений с высоким отношением С/Н, являющихся продуктами конденсации и рекомбинации осколков углеводородных молекул, возникающих на начальных стадиях пиролиза, а также при пиролизе таких промежуточных продуктов, как ацетилен и винилацетилен. Экспериментальные доказательства образования промежуточных соединений в газовой фазе при пиролизе метана даны в [7-6]. Они основаны на результатах хроматографического анализа, показывающего образование из метана уже при  $1250^{\circ}\text{C}$  большого числа углеводородов (рис. 7-2). С ростом отношения С/Н увеличивается вязкость этих соединений и их способность к конденсации на поверхности при температуре пиролиза. В заключительной стадии процес-

Рис. 7-2. Результаты хроматографического анализа газа во время пиролиза металла через каждые 1,5 ч. Температура горячей поверхности 1250°C, исходное давление 7 кПа (50 мм рт. ст.) [7-6].

1 —  $H_2$ ; 2 —  $N_2$ ; 3 —  $O_2$ ; 4 —  $CO$ ; 5 —  $CH_4$ ; 6 —  $CO_2$ ; 7 —  $C_2H_2$ ; 8 —  $C_2H_4$ ; 9 —  $C_2H_6$ ; 10 —  $H_2O$ ; 11 —  $C_3H_6$ ; 12 —  $C_3H_8$ ; 13 — углеводород с  $C_4$ ; 14 —  $C_4H_{10}$ .



са предполагается термически активируемое образование ароматических структур конденсированной фазы (как термодинамически наиболее устойчивых) на горячей поверхности и формирование гексагональных углеродных сеток, которые в зависимости от ряда перечисленных ниже условий по-разному ориентируются в пространстве. Очевидно, условия охлаждения пироуглерода также оказывают влияние на формирование его окончательной структуры.

Одним из доказательств того, что любой процесс образования пироуглерода протекает через фазу, конденсированную на поверхности, является тот факт, что при определенных условиях пиролиза различных углеводородных газов и паров получают отложения различной толщины, но очень близкие по структурной анизотропии [2-1], плотности и микроструктуре. Известно, что первая из перечисленных характеристик структуры тесно связана со структурой соединений, возникающих до образования углеродного осадка: компланарностью, системой поперечных связей, концентрацией парамагнитных центров на определенных стадиях пиролиза, возможной глубиной изменений в парогазовой фазе.

С другой стороны, как было показано Д. Бэконом [7-7], фактор структурной анизотропии связан с физическими свойствами углеродистых материалов.

Если известно какое-либо из физических свойств монокристаллического графита, то оно может быть рассчитано для компактного, лишенного пор углеродистого образца в зависимости от углового распределения графитовых плоскостей относительно направления, перпендикулярного ( $\sigma_x$ ) или параллельного ( $\sigma_z$ ) поверхности отложения:

$$\sigma_z = \frac{\sigma_c \int_0^{\pi/2} I(\varphi) \cos^2 \varphi \sin \varphi d\varphi + \sigma_a \int_0^{\pi/2} I(\varphi) \sin^2 \varphi d\varphi}{\int_0^{\pi/2} I(\varphi) \sin \varphi d\varphi}; \quad (7-1)$$

$$\sigma_x = \sigma_a + \frac{\sigma_c - \sigma_a}{2} \cdot \frac{\int_0^{\pi/2} I(\varphi) \sin^2 \varphi d\varphi}{\int_0^{\pi/2} I(\varphi) \sin \varphi d\varphi}, \quad (7-2)$$

где  $\sigma_c$  и  $\sigma_a$  — свойства графитового монокристалла в направлениях  $c$  и  $a$  соответственно;  $\varphi$  — угол между нормалью к плоскости, соответствующей линии (002), и нормалью к плоскости отложения;  $I(\varphi)$  — относительное изменение интенсивности рентгеновской линии (002) в зависимости от угла  $\varphi$  (рис. 7-3).

Интегральная интенсивность линий (002) на единицу телесного угла относительно нормали к поверхности отложения может быть выражена через [7-8]

$$n(\varphi) = I(\varphi) / I(0). \quad (7-3)$$

Функция  $n(\varphi)$  описывается выражением  $n(\varphi) = \cos^m \varphi$ , в котором показатель степени  $m$  характеризует распределение плоскостей (002) в цилиндрическом объеме, ось которого находится под углом  $\varphi$  относительно нормали к поверхности отложения. Изменение характеристики  $n(\varphi)$  в зависимости от угла  $\varphi$  показано на рис. 7-4 [7-8].

В зависимости от концентрации, температуры, состава, времени нахождения парогазовой фазы в реакционном объеме, а также размеров поверхности отложе-

ния протекают конкурирующие реакции образования пиролитического углерода и частичек сажи. Существует пороговая концентрация углеводорода, выше которой выход пироуглерода снижается и возрастает скорость образования сажи. Значение этой пороговой концентрации падает с уменьшением поверхности отложения пироуглерода, увеличением времени пребывания реагента в реакционном пространстве и уменьшением реакционного объема. Очень сильное влияние на уровень пороговой концентрации оказывает прогрев газовой фазы. При низких концентрациях углеводородов и при температуре горячей стенки до  $2200^{\circ}\text{C}$  идет преимущественное образование пироуглерода.

Это обстоятельство дало основание в ряде работ связать показатели структуры пироуглерода со степенью образования сажевых частичек или их зародышей, осаждаемых на поверхности и являющихся центрами после-

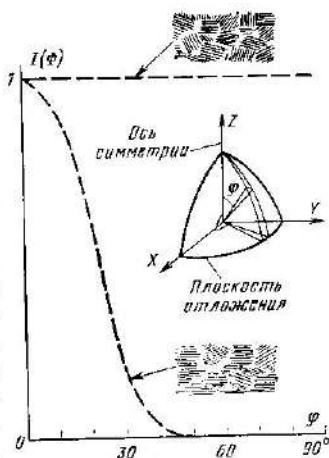


Рис. 7-3. Полосные фигуры для структурно неориентированных и ориентированных углеродных образцов [7-18].

$\varphi$  — угол между нормалью к плоскости, соответствующей линии (002), и нормалью к плоскости отложения;  $I\varphi$  — относительное изменение интенсивности рентгеновской линии (002) в зависимости от угла  $\varphi$ .

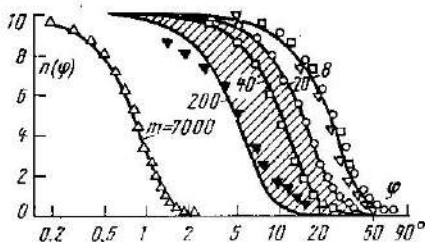


Рис. 7-4. Изменение функции  $n(\varphi)$  для пиролитического углерода с различным значением  $m$  [7-8].

$m=8$  — пироуглерод после отложения из газовой фазы;  $m=20; 40; 200$  — после термообработки при  $3000^{\circ}\text{C}$ ;  $m=7000$  — после термопластической обработки.



дующего роста конусов пироуглерода. Однако многочисленные электронно-микроскопические исследования не позволили обнаружить сажевые включения в структуре пироуглерода. Исключением является работа [7-9] по исследованию осадков на кремнии, в которой обнаружены включения в пироуглерод аморфного углерода.

Экспериментально показано, что при очень малых, намного меньших пороговой, концентрациях газа (менее 3%) образуются хорошо ориентированные слои пироуглерода толщиной до 50 нм. Однако с дальнейшим ростом пироуглеродных слоев анизотропия структуры снижается.

В ряде работ [7-10, 7-11] указывается на радикальный механизм протекающих реакций, как энергетически более предпочтительных. Последние связаны с так называемым пристенным эффектом, заключающимся в рекомбинации радикалов на стенках, которые ограничивают реакционный объем.

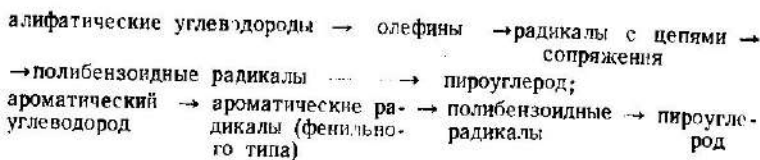
К. И. Макаровым, М. М. Поляковой и Е. А. Соловьевым [7-12] на основании обработки экспериментальных данных получена зависимость скорости реакции объемного превращения  $W$  смеси метана с водородом от объема реакционной зоны  $V$

$$W = BV \frac{c^2}{a - c}, \quad (7-4)$$

где  $c$  — концентрация метана в бинарной смеси метан—водород;  $B$  и  $a$  — постоянные.

Очевидно, механизмы образования пироуглерода в интервалах 800—1200°C и выше 1400°C, а также при различных концентрациях углеводородов, площади поверхности отложения и времени реакции должны иметь существенные различия. В первую очередь это связано с реакциями образования ацетилена при температуре выше 1400°C и последующим переходом его в винилацетилен.

В общем виде эти превращения могут быть описаны следующими двумя схемами:



В связи с этим следует допустить одновременное протекание реакций конденсации, дегидрогенизации и рекомбинации свободных радикалов, роль которых в зависимости от обстоятельств меняется.

Скорость образования пироуглерода достаточно хорошо изучена лишь до 1000°C. обстоятельный обзор этих исследований дан П. А. Теснером [7-15].

Из рис. 7-5 видно, что реакция образования пироуглерода имеет первый порядок по концентрации углеводорода. Такие значения получены при давлениях до 2 МПа. Изменение скорости образования пироуглерода при 1500—1900°C также показало, что реакция имеет первый порядок. Скорость образования углерода замедляется водородом, особенно при малых концентрациях. Тормозящее действие водорода количественно можно определить по уравнению, полученному в работе [7-12] для реакций объемного уплотнения

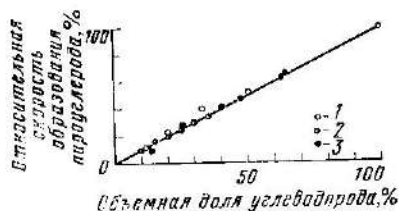


Рис. 7-5. Относительная скорость образования пироуглерода из смесей метана, ацетилена и бензола с азотом при атмосферном давлении [7-15].

1 — метан; 2 — ацетилен; 3 — бензол.

$$W = BS \frac{c^2}{a - c},$$

где  $W$  — скорость образования пироуглерода на поверхности,  $г \cdot см^{-2} \cdot с^{-1}$ ;  $S$  — поверхность,  $см^2$ ;  $c$  — концентрация метана в бинарной смеси метан — водород;  $a$  и  $B$  — постоянные, имеющие следующие значения:

Температура, °C . . . . .	900	1000	1100
Постоянные:			
$a$ . . . . .	1,02	1,04	1,12
$B$ . . . . .	$5,35 \cdot 10^{-12}$	$13,4 \cdot 10^{-11}$	$30 \cdot 10^{-10}$

При достаточно большой поверхности отложения образование углерода в реакционном объеме в виде сажи может быть полностью прекращено. Это относится, в частности, к упоминавшейся выше реакции осаждения пиролитических пленок на сажевых агрегатах.

Влияние парциального давления водорода на относительную скорость отложения пироуглерода при 700—1000°C показано на рис. 7-6.

На рис. 7-6 видно, что резкое снижение скорости осаждения наблюдается уже при малых давлениях водорода. С ростом температуры тормозящее действие водорода увеличивается. Водородное торможение в вакууме более значительно, чем при атмосферном давлении, что П. А. Теснер [7-15] объясняет сорбцией водорода поверхностью, что препятствует ее взаимодействию с радикалами. Очевидно, сорбция водорода на поверхности возможна до 1000—1200°C, поскольку в высокотемпературном пироуглероде водород практически не обнаруживается. При температурах выше 1200°C водород образует с углеродом метан и ацетилен.

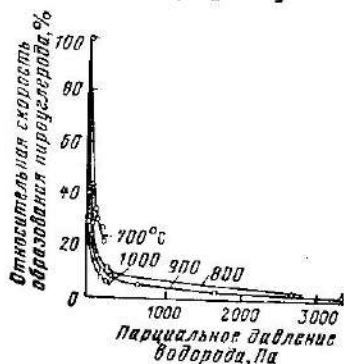


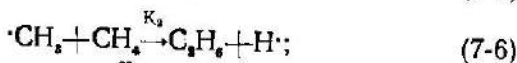
Рис. 7-6. Влияние парциального давления водорода на относительную скорость образования пироуглерода при 700—1000°C [7-15].

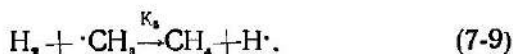
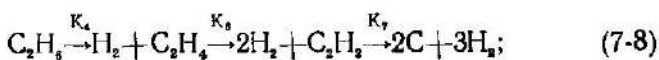
Можно также предположить и другую причину тормозящего действия водорода. Изучение прокаливания нефтяного кокса в среде водорода показало [2-1] снижение скорости рекомбинации парамагнитных центров, среди которых, по-видимому, важное место занимают свободные радикалы. Следовательно, водород замедляет эти реакции, препятствуя тем самым возникновению углеводородных молекул, способных к конденсации на горячих поверхностях.

По аналогии с влиянием водорода на графитируемость коксов можно считать, что добавки водорода способствуют росту структурной анизотропии пироуглерода.

Замена аргона и гелия на водород в качестве транспортного газа значительно замедляет скорость отложения пироуглерода при 2000°C.

В работе [7-16] дана следующая схема пиролиза метана, имеющая автокаталитический характер:

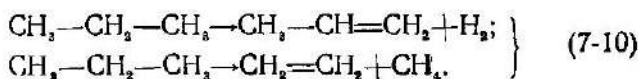




Из приведенных реакций видно, что реакция (7-6) в начале процесса не протекает из-за отсутствия метильных радикалов. В дальнейшем  $K_2$  может быть постоянной благодаря их образованию. Однако с ростом содержания водорода концентрация метильных радикалов согласно уравнению (7-9) падает и соответственно снижаются константы  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_4$ ,  $K_6$  и  $K_7$ , т. е. уменьшается скорость отложения углерода. Конечно, приведенная схема не может однозначно трактовать течение реакции пиролиза метана, поскольку кроме метильных ( $CH_3$ ) может происходить образование метиленовых ( $CH_2$ ) радикалов.

Данные о влиянии температуры на отношение объемов ацетилена и метана, прошедших полное разложение до углерода, к их объемам, введенным в реактор, в основном подтверждают описанную схему образования пиролитического углерода [7-32].

Пиролиз пропана также проходит по радикальному механизму с образованием следующих продуктов реакций [2-25]:



При пиролизе паров бензола, часто применяемых для получения пироуглерода, образуются фенильные радикалы [2-25]. Каких-либо продуктов распада бензольного кольца при пиролизе ароматических углеводородов не обнаруживается даже при использовании в качестве газа-носителя водорода, который должен был бы способствовать их образованию.

Ингибирование активных центров под действием водорода хорошо объясняет заметное торможение реакции осаждения пироуглерода при высоких температурах только при большом содержании водорода. Известно, что с ростом температуры концентрация активных радикалов возрастает и их дезактивация возможна только при значительной концентрации водорода в объеме.

### 7-3. ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПИРОУГЛЕРОДА

Температура получения пиролитического углерода — один из параметров, определяющих его структуру и свойства. Имеющиеся данные о влиянии температуры нуждаются в критической оценке, поскольку измеряемая температура вследствие высоких температурных градиентов может сильно отличаться от действительной. Вместе с тем отклонения в температуре процесса осаждения в пределах  $\pm 20^\circ\text{C}$  обуславливают значительные изменения структуры пироуглерода [7-31].

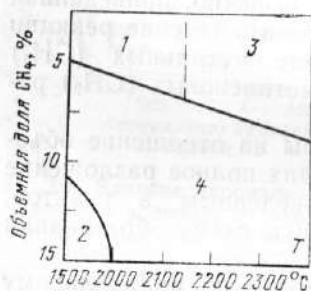


Рис. 7-7. Области микроструктуры пироуглерода в зависимости от температуры отложения и концентрации метана [7-18].  
1 — гранулярная; 2 — изотропная; 3 — слоистая; 4 — переходная.

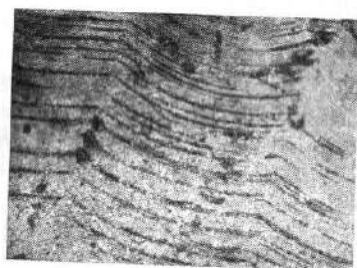


Рис. 7-8. Микроструктура пироуглерода, полученного в атмосфере азота при  $2500^\circ\text{C}$  и травленного ионами аргона,  $\times 340$ .

В связи с отмеченным наблюдаются весьма характерные отклонения в свойствах пироуглерода по длине поверхности осаждения. Это объясняется тем, что при движении газа вдоль поверхности одновременно с изменением температуры меняется состав транспортируемых газов, а в некоторых случаях и время их реагирования. В совокупности это может привести к изменению скорости осаждения и структуры пироуглерода в зависимости от расстояния от места поступления газа [7-18].

На рис. 7-7 показаны области различной микроструктуры пироуглерода, полученного на сферических поверхностях в интервале  $1500$ – $2400^\circ\text{C}$  при концентрации метана меньше  $15\%$ . По микроструктуре пироуглерод может быть разделен на три вида: 1) состоящий из кону-

сов роста (гранулярная и слоистая структуры), 2) изотропный и 3) переходный, содержащий области слоистых образований и изотропного пироуглерода.

В настоящее время наибольшее практическое значение имеет пироуглерод, состоящий из конусообразных фрагментов. Он делится на группы: а) с четко выраженными зернами или конусами глобулярной микроструктуры и б) со слоистой микроструктурой, также состоящей из конусов. При этом размеры конусов уменьшаются с ростом температуры отложения.

Качественные оценки показывают, что с уменьшением размеров конусов прочность пироуглерода возрастает в направлении, перпендикулярном поверхности осаждения. Глобулярная микроструктура имеет высокую степень трехмерного упорядочения, но относительно малые значения фактора структурной анизотропии. Слоистая структура имеет наибольшие значения этого показателя, но меньшую степень трехмерного упорядочения.

На рис. 7-8 показана микроструктура слоистого пироуглерода, полученного при  $2500^{\circ}\text{C}$  в атмосфере азота [7-19]. После травления ионами аргона в световом микроскопе хорошо видны параллельно располагающиеся межграницные области, отличающиеся от слоев пироуглерода по форме составляющих их глобул. Их наличие в микроструктуре свидетельствует о том, что процесс отложения пироуглерода, по-видимому, идет скачками. Можно предполагать, что количество и объем межграницных областей оказывают влияние на физические свойства пироуглерода, конфигурацию и размеры конусных образований.

Изотропный пироуглерод представляет значительный практический интерес, в частности для покрытия гранул тепловыделяющих элементов и изделий для медицинских целей. Этот класс материалов может быть получен в интервале  $1400\text{--}1900^{\circ}\text{C}$ . Резко пониженная плотность достигается около  $1600^{\circ}\text{C}$ . Нагревание до  $1700^{\circ}\text{C}$  и выше приводит к активированной перестройке осадка и росту его плотности. Однако влияние температуры не может быть оценено количественно вследствие влияния геометрических размеров аппарата, времени контакта, концентрации реагента.

Переход от одного вида микроструктуры к другому происходит вследствие не только изменения температуры и концентрации углеводородов, но и размеров по-

верхности осаждения, а также скорости газового потока. Так, при 1700°C с ростом площади поверхности отложения образуется пироуглерод от конусной до изотропной структуры [7-20]. Это хорошо заметно на сферах, когда с увеличением толщины пироуглеродной пленки поверхность отложения возрастает и наблюдается постепенный переход от конусной микроструктуры к изотропной.

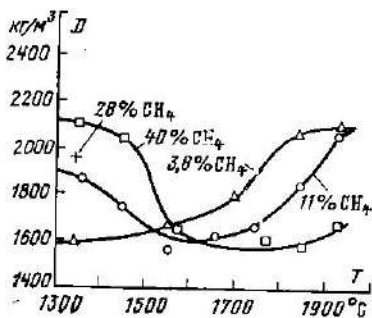


Рис. 7-9. Зависимость плотности пироуглерода от концентрации метана в гелии и температуры осаждения [7-20].

x — плотность внутренней части осадка.

а скорость термической перестройки гексагональных углеродных слоев при данных температурах еще велика.

Переход от изотропной структуры к слоистой с высоким значением фактора структурной анизотропии объясняется увеличением размеров промежуточных соединений, образующихся в газовой фазе, повышенной компланарностью конденсирующихся на поверхности продуктов и ростом скорости упорядочения гексагональных слоев на поверхности. Указанная перестройка структуры углеродных осадков прогрессирует с ростом температуры отложения. В технологически приемлемых условиях это особенно заметно выше 1900°C.

#### 7-4. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ОСАЖДЕНИЯ И СТРУКТУРЫ ОТ СОСТАВА ГАЗОВ

Состав исходных газов определяет выход углерода и скорость отложения. С увеличением относительной молекулярной массы углеводородных молекул до 100 вы-

ход углерода увеличивается. Ароматические соединения дают более высокий выход углерода по сравнению с нафтеновыми молекулами (циклогексаном) и парафиновыми (*n*-гептаном). Опытные данные показывают, что наибольший выход пироуглерода получается из метана, имеющего наименьшую из указанных соединений относительную молекулярную массу, в то время как у углеводородов с большой молекулярной массой наблюдается повышенный выход сажи (рис. 7-10).

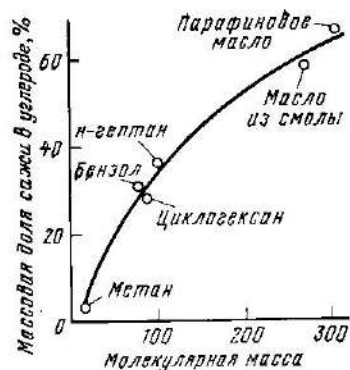


Рис. 7-10. Выход сажи при пиролизе углеводородов [7-11].

Механические свойства, так же как и структура, не зависят от вида подвергнутого пиролизу углеводорода, если он состоит только из углерода и водорода. Указанный вывод получен на основании исследования механических свойств изотропного пироуглерода, полученного при разложении метана, пропилена, пропана и смеси пропана с ацетиленом.

Малые добавки кислорода, закиси азота, углекислого газа и хлора не влияют на выход углерода. В то же время добавки бромистого водорода и иода заметно увеличивают выход углерода [7-23].

Добавки в метан 3,6% хлора повышает плотность пироуглерода, полученного при 1700°C [7-21]. Дальнейшее повышение концентрации хлора в смеси снижает плотность. Было замечено, что эффективность действия хлора на образование пироуглерода зависит от отношения концентраций хлора и водорода.

Впрочем, при одинаковом отношении концентраций влияние хлорсодержащих соединений на образование поперечных связей и последующую графитацию, тесно связанную со структурной анизотропией и плотностью образующегося материала, имеет общий характер для всех случаев пиролиза газообразных, жидких и твердых продуктов. Хлор, содержащийся в этих соединениях, действует более эффективно, чем хлористый водород в углеводородной смеси. Повышение плотности пиро-

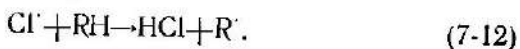


углерода наблюдается при снижении скорости отложения.

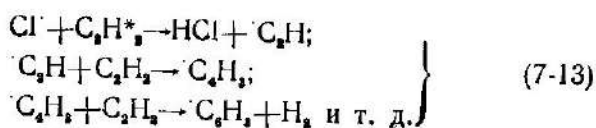
В работе [7-21] следующим образом описывается действие хлористого водорода на пиролиз:



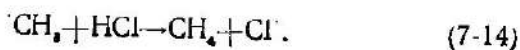
Дальнейшее взаимодействие атомарного хлора с молекулой углеводорода приводит вновь к образованию хлористого водорода и радикала



Для случая ацетилена, находящегося в триплетном состоянии, действие атомарного хлора сводится к реакциям образования соединений с возрастающим отношением C/H:



Следует подчеркнуть, что реакция (7-13) протекает только в случае нахождения ацетилена в триплетном состоянии. Если же R в реакции (7-11) является радикалом предельного углеводорода, то функции хлористого водорода сводятся к образованию насыщенного соединения, например:

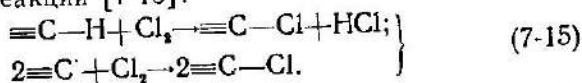


Поскольку с углублением пиролиза происходит конверсия метана в ацетилен, можно считать, что хлор ускоряет реакции, приводящие к формированию в газовой фазе промежуточных соединений с высоким отношением C/H, в том числе сажевых частичек.

С ростом температуры процесса влияние хлора на скорость осаждения пироуглерода резко снижается [7-18]. Очень важным обстоятельством является сохранение постоянной структуры осадка при добавках хлора в реакционный объем.

Присутствие в реакционном объеме хлора в условиях охлаждения может вызвать в интервале 700 — 20°C возникновение хлорсодержащих соединений в результате

следующих реакций [7-13]:



Модифицирование пироуглерода может быть достигнуто совместным пиролизом углеводородного газа с добавками треххлористого бора. При совместном пироли-

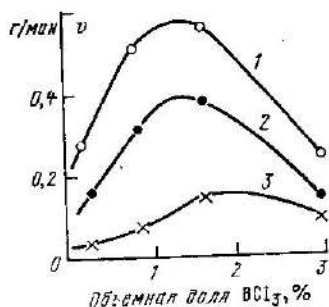


Рис. 7-11. Зависимость скорости осаждения ( $v$ ) пироуглерода от содержания  $\text{BCl}_3$  в смеси при атмосферном давлении и температуре, °C.  
1 — 2150; 2 — 2000; 3 — 1850 [7-17].

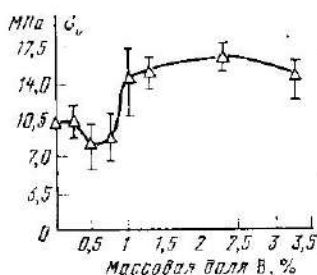


Рис. 7-12. Влияние бора на предел прочности при растяжении пиролитического углерода [7-23].

зе метана с треххлористым бором при 1300°C последний способствует трехмерному упорядочению структуры пироуглерода, что при массовой доле бора в образце около 4% приводит к минимальному электрическому сопротивлению в направлении, параллельном поверхности отложения [7-22]. У материалов, полученных при 2000—2150°C, минимум сопротивления получается при 0,7—1% бора. Это примерно совпадает с показанными на рис. 7-11 максимальными значениями скорости осаждения пироуглерода. Падающие ветви кривых скорости осаждения соответствуют образованию сажи в реакционном объеме. У максимума электрические проводимости в направлениях, перпендикулярном и параллельном поверхности осаждения, повышаются более чем в 20 и 3 раза соответственно. На основании этих данных можно считать, что добавки бора в виде треххлористого бора в высокотемпературный пироуглерод не способствуют повышению анизотропии. По-видимому, это связано с условиями осаждения из треххлористого бора и

влиянием хлора на формирование структуры. Вполне вероятно влияние бора и треххлористого бора на процесс формирования промежуточных соединений в газовой фазе.

Добавки бора до 2% не влияют на микроструктуру пироуглерода, способствуя вместе с тем значительному росту его относительного удлинения при температурах выше 2500°C и микротвердости [7-17]. Влияние бора на предел прочности при растяжении ( $\sigma_B$ ) пироуглерода, полученного при 1850°C, показано на рис. 7-12. Это связывают с разницей в размерах слоистых фрагментов структуры, наблюдаемых в световом микроскопе у образцов, травленных ионами ртути.

Модифицирование структуры пироуглерода достигается также при совместном пиролизе углеводородного газа, например пропана, с четыреххлористым кремнием. Установлено, что добавки четыреххлористого кремния увеличивают в 3—4 раза скорость осаждения и плотность пироуглерода при температурах пиролиза до 1600°C [7-23, 7-27]. Экспоненциальная зависимость скорости осаждения пирографита от температуры дает основание считать, что в рассматриваемом случае течение процесса определяется кинетикой реакции, которая связана, по-видимому, с действием хлора [7-27]. При массовой доле Si 0,2% возрастает фактор структурной анизотропии.

При осаждении углерода из смеси пропана (7%) с метилтрихлорсиланом ( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ) при 1150—1400°C наблюдается снижение плотности изотропного углерода и повышение износостойчивости покрытия, что используется с целью получения пироуглерода для покрытия деталей сердечных клапанов [7-24].

#### **7-5. ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ОТЛОЖЕНИЯ НА СТРУКТУРУ ПИРОУГЛЕРОДА**

Количество осажденного пироуглерода на стенках реакционного сосуда зависит от материала, из которого он изготовлен. Почти во всех случаях опубликованные работы имели своей целью изыскание путей ликвидации образования углерода при пиролизе углеводородов. Однако исследование некоторых видов ингибиторов позволяет обнаружить их специфическое влияние на ход пиролиза. Изучение пиролиза ароматических углеводородов от бензола до хризена показало, что реакции имеют

гетерогенно-каталитический характер. Так, скорость пиролиза антрацена до углерода повышается с увеличением количества загружаемого в реакционный объем кокса. Углеродная поверхность катализирует распад связи С—Н и в некоторых случаях С—С.

То обстоятельство, что пироуглеродная пленка полностью повторяет рельеф поверхности отложения, представляет собой одно из свидетельств отсутствия при температурах образования пироуглерода перемещения углеродных атомов по поверхности. В то же время наблюдаемое воспроизведение рельефа поверхности вызывает необходимость ее подготовки для получения требуемых и воспроизводимых структуры и свойств пироуглерода и его сцепления с подложкой. Последнее достигается путем применения пористых поверхностей отложения [7-31]. Важным технологическим приемом ликвидации случаев разрушения покрытий является понижение скорости охлаждения изделий после окончания покрытия.

Особое значение свойства поверхности приобретают при получении пироуглеродных покрытий больших размеров. В этом случае выбор материала подложки определяется ее совместимостью с пироуглеродом по линейному термическому расширению. Если они значительно различаются по этому показателю, то при покрытии внутренней поверхности детали в процессе охлаждения возникают высокие сжимающие напряжения в пироуглероде и растягивающие напряжения в подложке, приводящие или к ослаблению прочности сцепления, или к растрескиванию покрытия или подложки. Данное обстоятельство является одним из крупнейших ограничений в применении пироуглеродных покрытий.

Во избежание этого разработаны специальные материалы подложек [7-31], отличающиеся значительно меньшим по сравнению с пироуглеродом модулем упругости и близкие к пироуглероду по ТК линейного расширения. Для указанных целей применены графитированные электроды и углепластики, позволяющие резко снизить остаточные напряжения.

Важным условием сохранения покрытия на внутренней поверхности без разрушения является выполнение условия, при котором отношение толщины покрытия  $\Delta R$  к радиусу детали  $R$  должно быть менее 0,07. В отдельных случаях допускается  $\Delta R/R \leq 0,15$  [7-25]. Важ-

ным обстоятельством, обеспечивающим повышение сохранности высокотемпературного пироуглеродного покрытия от разрушения, является также ограничение его длины.

Пироуглеродные осадки, полученные на различных металлических и кварцевых поверхностях, имеют существенное различие. По данным электронно-микроскопических исследований [7-26] при  $1000^{\circ}\text{C}$  на кварце образуется пироуглерод со структурой кристаллов, имеющих низкую степень трехмерного упорядочения ( $d_{002} = 0,344$  нм). По данным дифракции электронов в отдельных случаях слои до 50 нм могут иметь высокоупорядоченную структуру. При отложении на платине образуется два вида пироуглерода: а) кристаллический ( $d_{002} = 0,336$  нм) и б) без трехмерного упорядочения с параметрами, близкими к полученным при осаждении на кварце.

#### 7-6. ТЕРМИЧЕСКАЯ И ТЕРМОПЛАСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

Нагревание пироуглерода до температур, превышающих таковую при осаждении, приводит к росту конусов, которые исчезают выше  $3000^{\circ}\text{C}$ , падению межслоевого расстояния, увеличению плотности и фактора структурной анизотропии.

На электронно-микроскопических снимках пироуглерода (рис. 7-13) видно, что после нагрева до  $3000^{\circ}\text{C}$  формируется трехмерно упорядоченная структура кристаллитов, состоящих из отдельных блоков, по видимому, с признаками полигонизации. Очертания последних можно на-

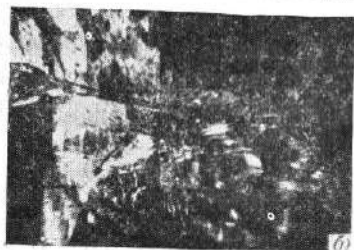
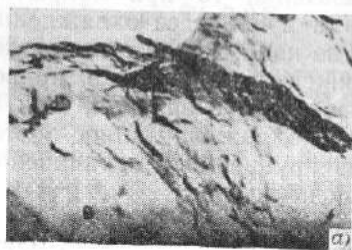


Рис. 7-13. Электронно-микроскопические снимки пироуглерода [7-28].

*a* — полученного в вакууме при  $2300^{\circ}\text{C}$  ( $\times 9000$ ); *б* — того же образца, термообработанного при  $3000^{\circ}\text{C}$  ( $\times 9000$ ).

блюдают на электронных микрофотографиях, полученных при просвечивании пленок толщиной 50—70 нм (рис. 7-13,б). Внутри отдельных блоков видны области перемещающихся дислокаций. Нагревание до 3000°C под давлением повышает показатель  $m$  (см. § 7-2) до 7000. При этом отклонения от трехмерного упорядочения отдельных блоков в кристаллитах не превышают 2°.

В результате продолжительной выдержки при температурах, превышающих температуру пиролиза, одновременно с ростом структурной анизотропии наблюдается необратимое изменение размеров.

Таблица 7-1

**Послойные изменения температуры и показателя ориентации [7-14]**

Слой	Расчетная температура слоя пироуглерода, °C	Показатель ориентации
<i>A</i>	3040	140
<i>B</i>	3020	3000
<i>C</i>	2980	2600
<i>D</i>	2910	2200
<i>E</i>	2840	—
<i>G</i>	2700	37
<i>F</i>	2550	25
<i>H</i>	2330	18
Поверхностный слой	2200	11

При осаждении пироуглеродного покрытия большой толщины существенное значение приобретают температурные перепады в направлении, перпендикулярном поверхности отложения.

Из приведенных в табл. 7-1 данных видно, что с ростом толщины пленки пироуглерода температура внутренних слоев и показатель их анизотропии повышаются (при нагревании методом пропускания тока). В результате наблюдается повы-

шенная структурная анизотропия пироуглерода, полученного указанным методом, по сравнению с образцами, полученными в печах индукционного нагрева.

При сравнении влияния методов нагрева на изменение структурной анизотропии чрезвычайно важна поверхность измерения температуры. В рассмотренном выше случае температура измерялась с внешней поверхности отложения. При измерении температуры подложки, а не осаждаемого пироуглерода изменение структурной анизотропии и степени трехмерного упорядочения становится обратным, поскольку отложение последующих слоев при нагревании методом пропускания тока осуществляется с понижением температуры.

При нагреве подложки методом пропускания тока отношение  $I_{\text{макс}}/I_{\text{мин}}^1$  для температур покрытия 1100, 2000 и 2500°C равно соответственно 10:1,  $2 \cdot 10^3:1$  и  $10^4:1$  [7-28].

Наиболее крутой наклон кривой зависимости  $I_{\text{макс}}/I_{\text{мин}}$  от температуры наблюдается в интервале 1700—1900°C (по другим данным до 2000°C), после чего изменения становятся незначительными. В интервале температур, соответствующем отрезку кривой, располагающемуся под большим углом наклона, образуется пироуглерод с размерами кристаллитов менее 10 нм, структурная перестройка которых, как показано в гл. 14, вследствие геометрических препятствий затруднена. Этому же интервалу температур соответствует резкое изменение электрофизических свойств пироуглерода.

### 7-7. ОБЪЕМНОЕ УПЛОТНЕНИЕ УГЛЕГРАФИТОВОГО МАТЕРИАЛА ПИРОЛИТИЧЕСКИМ УГЛЕРОДОМ

Объемное уплотнение традиционных видов углеграфитовых материалов пиролитическим углеродом имеет своей целью снижение их газопроницаемости (по гелию) от  $10^{-2}$  до  $10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с и уменьшение реакционной способности. Одновременно с ростом плотности при объемном уплотнении происходит рост механической прочности, несколько уменьшающейся после последующей термообработки при температурах выше 2500°C [7-30].

Эти материалы применяются для изготовления литейных форм, инструмента для электроэрозионной, а также для электрохимической обработки металлов. В перспективе возможно их использование в качестве элементов скользящего электрического контакта, деталей коррозионно-устойчивой аппаратуры.

Наибольший интерес в последние годы приобретает получение пропитанных пиролитическим углеродом волокнистых материалов [7-1]. Так, например, углеродный войлок с плотностью 100 кг/м<sup>3</sup> может быть уплотнен до 192 кг/м<sup>3</sup>. Указанная группа материалов получается со свойствами, которые не достигаются при изготовлении пироуглерода обычными способами. В первую очередь это относится к получению пироуглерода боль-

<sup>1</sup>  $I_{\text{макс}}/I_{\text{мин}}$  — отношение интенсивностей рентгеновских лучей, получаемое при расположении поверхности образца пироуглерода перпендикулярно и параллельно падающему лучу.

ной толщины. В качестве особо интересного применения таких материалов здесь следует упомянуть поглотители тепловой энергии, например, для тормозных устройств.

Другое направление работ, обещающее получение материалов с новыми свойствами,—связывание углеграфитовых частичек, засыпанных в форму, пиролизическим углеродом. Разработан также ряд методов осаждения пиролизического углерода в порах изделий.

Ключевым вопросом решения задачи объемного уплотнения является создание достаточных градиентов температуры или давления в материале.

Характерное отличие объемного уплотнения пиролизическим углеродом от уплотнения жидкими веществами иллюстрируется на рис. 7-14, из которого видно, что в результате пиролиза газа образуется пироуглерод, закрывающий входы в поры, а отсутствие усадки у образующихся продуктов обеспечивает наибольшее уплотнение. Наиболее предпочтительным для объемного уплотнения представляется режим, приближающийся к кинетическому с наименьшей скоростью пиролиза и

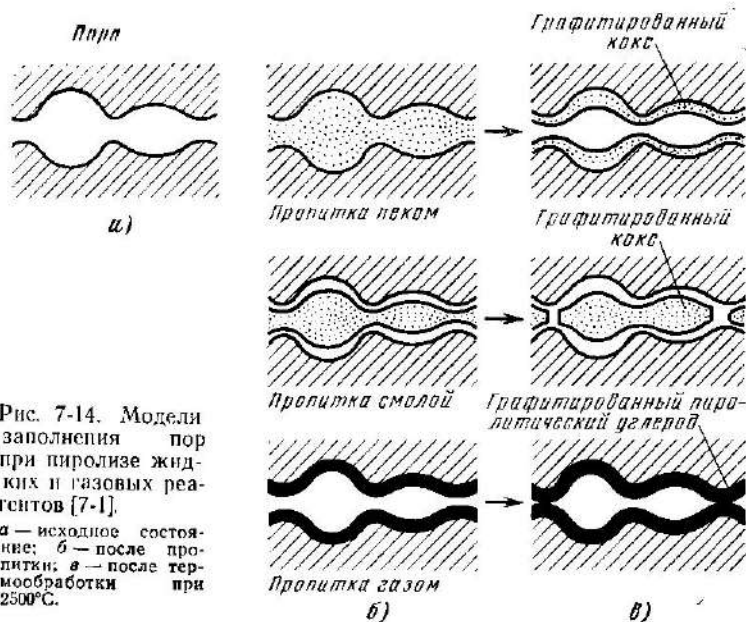


Рис. 7-14. Модели заполнения пор при пиролизе жидких и газовых реагентов [7-1].

а — исходное состояние; б — после пропитки; в — после термообработки при 2500°C.



с малым коэффициентом диффузии продуктов реакции из пор. Это достигается при минимально допустимых для протекания реакции отложения пироуглерода температуре и давлении газа.

Для указанных целей на практике используются изотермические процессы при температуре в интервале 1100—1500°C и весьма низком давлении (около  $7 \cdot 10^2$  Па) или сильное разбавление углеводорода, например метана, инертным газом.

Интересным представляется сообщение [7-29] о применении в качестве реагента пропилена (температура пиролиза ниже 600°C), разбавленного 50% гелия. Увеличение массы углеграфитовых образцов на 1% увеличивает предел прочности при изгибе на 5%.

Добавка водорода способствует снижению скорости осаждения и в результате более равномерному распределению пироуглерода при большем времени уплотнения.

Важную роль в процессе объемного уплотнения, как и при осаждении пиролитического углерода на поверхности, играет объем реактора, не занятый обрабатываемыми изделиями. Регулирование его заполнения углеродистым порошком позволяет изменять условия и результаты объемного уплотнения. Особенно эффективно подобное регулирование при использовании реакторов с кипящим слоем углеродистых частичек.

Применение в изотермическом процессе объемного уплотнения пульсирующих режимов вакуум — давление обеспечивает более равномерное повышение плотности и снижение газопроницаемости до  $10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с.

Создание температурного градиента в обрабатываемом изделии позволяет вести обработку при атмосферном давлении (при 1400°C) и получить низкоплотный неграфитирующий пироуглерод. Этот процесс используется для уплотнения материалов на основе углеродного волокна [7-1].

Выбор метода объемного уплотнения определяется размером пор обрабатываемых изделий. Поры больших размеров предпочтительнее уплотнять методом температурного градиента, меньших размеров — изотермическим методом.

# ГЛАВА ВОСЬМАЯ

## СТЕКЛОУГЛЕРОД

### 8-1. ВВЕДЕНИЕ

Стекловидный углерод — продукт термической переработки так называемых сетчатых полимеров, претерпевающих необратимое отверждение при нагревании. К характерным свойствам стеклоуглерода следует отнести низкую проницаемость для жидкостей и газов, большую нагревостойкость и высокую чистоту обработки поверхности.

Эти свойства наряду с возможностью создания готовых изделий сложной формы и с присущей углероду химической инертностью открывают широкие возможности для применения стеклоуглерода в качестве посуды для производства полупроводниковых материалов, оптических монокристаллов, металлов и сплавов, а также деталей аппаратуры для особо агрессивных сред. Наличие закрытой пористости затрудняет диффузию примесных атомов в обрабатываемый материал из стеклоуглеродной посуды. Сочетание химической стойкости со стабильной удельной поверхностью и относительно низким удельным электрическим сопротивлением вызывает интерес к использованию стеклоуглерода в электрохимии, в том числе взамен платиновых электродов. Положительные результаты были получены, в частности, при применении стеклоуглерода в качестве электродов в хлоридных и криолито-глиноземных расплавах, в смеси хлоридов и фторидов щелочных металлов в среде аргона, водорода, хлора, хлористого водорода, смеси  $H_2 + HCl$  при температурах до  $1000^\circ C$ .

Высокая нагревостойкость стеклоуглерода обуславливает перспективность его применения в качестве конструкционного материала в высокотемпературной технике, например в качестве защитных трубок для термоизмерительных приборов, особенно работающих в агрессивных средах. Высокая коррозионная стойкость в сочетании с большой конструкционной прочностью и возможностью получения высокой чистоты обработки делают стеклоуглерод весьма обещающим материалом для изготовления износостойких деталей, например фильер для производства химического волокна, в том числе взамен платиновых, и инструмента для электронской обработки.

Представляется интересным получение стекловидного углерода в порах традиционных углеграфитовых материалов. Его стекловидная структура обуславливает минимальные изменения свойств в мощных нейтронных потоках, что делает его весьма ценным при использовании в ядерных реакторах.

Кроме изделий различной конфигурации, из стеклоуглерода изготавливают волокно диаметром 6—25 мм, отличающееся повышенной прочностью при растяжении и модулем упругости.

### 8-2. ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

В общем виде технологическая схема получения стекловидного углерода может быть представлена следующим образом. В качестве исходного сырья применяются вещества, способные к обуглероживанию при предварительном необратимом отверждении. К их числу

относятся целлюлоза, предварительно очищенная от лигнина, и главным образом синтетические смолы. Образование сетчатого полимера (резита) из смол новолачного типа происходит с помощью специально вводимых отвердителей, а из смол резольного типа за счет реакционноспособных метилольных групп.

Наиболее часто для рассматриваемых целей применяются раствор фенолформальдегидной смолы новолачного типа в фурфуроле с добавлением амносодержащего отвердителя [8-1] и фенолальдегидная смола марки ФМ-2 [8-2].

Среди других компонентов сырья для получения стеклоглерида следует упомянуть фурфуровый спирт, фурфурол, многоатомные ароматические углеводороды.

Характерное отличие всех или большинства упомянутых веществ, используемых в качестве сырья для производства стеклоглерида, заключается в отсутствии четкой зависимости физических и химических свойств от условий их синтеза (температуры, давления, свойств и молекулярных соотношений исходных компонентов) [8-3]. В связи с этим выбор исходного сырья связан с подобранными опытным путем условиями процесса получения стеклоглерида. По той же причине выявление кинетических закономерностей процессов отверждения, пиролиза и формирования структуры стеклоглерида крайне затруднено.

Используемое сырье в целях повышения механической прочности стеклоглерида предварительно вакуумируется, что уменьшает выход летучих при карбонизации.

Для придания стеклоглериду необходимой конфигурации изделия получают путем заливки специальных форм или прессования в пресс-форме с учетом усадки материала при термообработке. Для трубчатых изделий применяют центробежный способ формования. Для изготовления крупных цилиндрических сосудов смолу заливают

в форму с цилиндрическим сердечником, которые при отверждении смолы вращаются в противоположных направлениях в целях предотвращения адгезии отверждаемого изделия к стенкам.

Основные этапы термообработки исходных полимерных веществ — отверждение, пиролиз и высокотемпературная обработка. Важную роль в формировании структуры и свойств стеклоглерида играют состав окружающей среды и давление выделяющихся газов. В результате этих процессов получают изделия толщиной до 3 мм (в отдельных случаях до 6 мм), практически лишенные сквозной пористости. Основные задачи технологии можно сформулировать следующим образом: получение максимального выхода обуглероженного продукта, предотвращение удаления летучих продук-

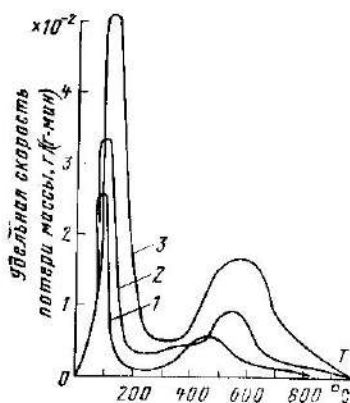


Рис. 8-1. Дифференциальные кривые, полученные методом ТГА при нагревании связующего с разной скоростью. °С/мин. 1 — 5; 2 — 10; 3 — 20 [8-4].

тов во избежание разрушения формирующейся структуры и образования сквозных газовых каналов.

Известно, что первая из упомянутых задач достигается путем максимального развития системы поперечных связей в продуктах отверждения — резинах. Этот процесс и последующий пиролиз резина подробно рассмотрены на примере переработки раствора фенолформальдегидной смолы в фурфуроле (связующее ФН).

Из приведенных в табл. 8-1 данных видно, что при нагревании до 200°C происходит непрерывное изменение массы образцов. Наибольшие потери происходят до 100°C. Термогравиметрический анализ (ТГА) показывает (рис. 8-1), что максимальная удельная скорость потери массы в процессе отверждения наблюдается при 90 и 125°C при скорости нагрева 5 и 20°C/мин соответственно. Примерно до 100°C происходит максимальное удаление свободных фурфурола и фенола. Их полное исчезновение происходит при нагревании до 150—200°C. В этом же интервале температур завершается отверждение.

Температура окончания отверждения определяется скоростью термообработки и временем изотермического нагрева. Время отверждения уменьшается с ростом температуры нагрева. Как видно из кривых на рис. 8-2,

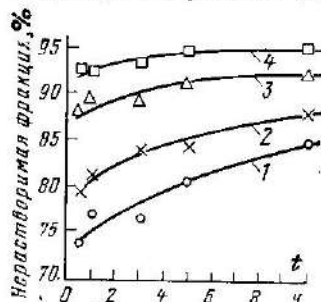


Рис. 8-2. Изменение степени отверждения связующего со временем выдержки при температуре, °С.

1 — 100; 2 — 110; 3 — 120; 4 — 150 [8-5].

Таблица 8-1

### Потеря массы, элементарный состав и содержание свободных компонентов при отверждении связующего ФН

Температура термообработки, °С	Потеря массы, %	Массовая доля, %				Массовая доля свободных компонентов, %	
		С	Н	N	O	фурфурол	фенол
Без термической обработки	0	68,26	5,68	4,40	21,66	—	—
40	6,6	68,58	5,52	4,36	19,82	—	—
70	19,5	70,18	5,64	—	—	—	—
80	23,8	70,16	5,59	—	—	35,0	2,88
100	27,3	70,88	5,61	—	—	10,86	1,40
120	28,1	73,14	5,53	—	—	6,31	0,72
150	29,0	73,24	5,50	4,54	16,72	4,20	0,26
900	30,5	73,31	5,37	4,64	16,68	0	0

наиболее полно процесс отверждения завершается при 150°C.

Анализ выделяющихся при отверждении летучих продуктов показывает, что они состоят в основном из фурфурола (95-96%) и фенола. С увеличением скорости нагрева (с 10 до 40°C/ч) при завершении отверждения объем конденсата возрастает в 2 раза. Это позволяет сделать вывод о том, что скорость отверждения определяется выходом резина, а уплотнение материала наряду с другими причинами определяется соотношением легколетучих фракций, участвующих в синтезе продукта и удаляемых при нагревании.

Рассмотрение результатов измерения концентрации парамагнитных центров  $\chi_p$  (ПМЦ) в процессе отверждения связующего показывает (рис. 8-3), что в связующем наблюдается значительное количество ПМЦ ( $10^{11}$  (1/4л)г<sup>-1</sup>), по-

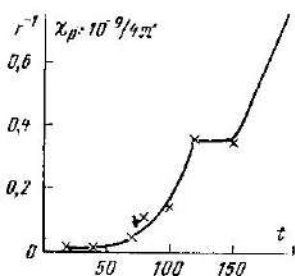


Рис. 8-3. Накопление ПМЦ при отверждении связующего в зависимости от температуры, °С [8-5].

видимому, в результате окисления краевых молекул связующего и образования перекисных или хиноидных радикалов. Содержание ПМЦ сохраняется неизменным примерно до 70°C. При нагревании выше 70°C происходит рост концентрации ПМЦ, которая остается постоянной в интервале 120—150°C, т. е. при температурах, соответствующих завершению формирования сетчатой структуры полимера. Новый резкий рост сигнала ЭПР выше 150°C свидетельствует о начале следующей стадии процесса — пиролиза.

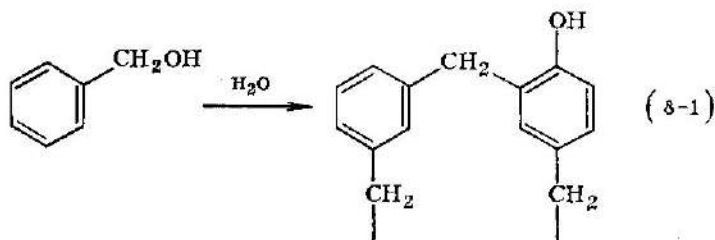
Приведенные выше данные об изменениях массовой доли свободных компонентов, элементарного состава и содержания нерастворимой фракции находятся в определенном соответствии с данными ИК-спектроскопии.

Весь приведенный комплекс экспериментальных данных показывает, что процесс отверждения и образования сетчатого полимера происходит в интервале 70—150°C. Соответствие этих превращений резко выраженным изменениям концентрации ПМЦ свидетельствует в основном о радикальном характере процесса отверждения, в результате которого наряду с образованием большого числа пространственных молекулярных сеток возникает значительное количество разорванных поперечных связей. Нагрев в интервале 150—200°C вызывает дополнительную структурную перестройку, фиксируемую приведенными выше результатами анализа элементарного состава и содержания свободных компонентов.

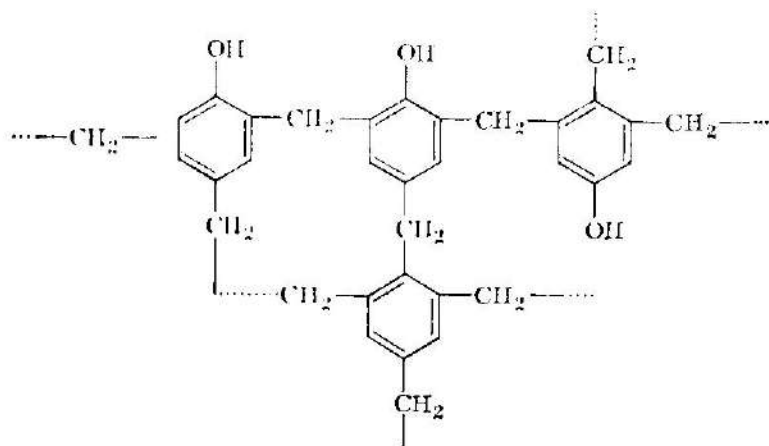
Уместно отметить, что относительно низкая температура отверждения раствора фенолформальдегидной смолы в фурфуроле (около 150°C) по сравнению с фенолформальдегидными смолами связана с действием фурфурола.

Характерно, что, кроме свободных фурфурола и фенола, вплоть до начала пиролиза из подвергаемых отверждению продуктов выделяется в основном вода. Это связано, по-видимому, в первую очередь с происходящей при отверждении полимеризацией фенолфор-

альдегидного компонента через метиленовые мостики, сопровождающейся дегидратацией продукта



Подобные фрагменты образуют трехмерную сетчатую структуру [8-7]



Изотермический нагрев при температурах, соответствующих окончанию процесса отверждения, не вызывает заметных изменений концентрации ПМЦ. Последнее свидетельствует об относительно быстром образовании сетчатой структуры.

### 8-3. ПИРОЛИЗ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

Рост концентрации ПМЦ при температуре выше 150°C (рис. 8-3) свидетельствует о начале пиролиза. Структурные превращения связующего ФН с повышением температуры приводят к появлению максимума ЭПР поглощения при температуре 600°C (рис. 8-4) [8-4]. Положение этого максимума определяется структурой перерабатываемой смолы. Большое влияние на положение максимума ЭПР поглощения оказывает режим нагревания.

Из приведенных на рис. 8-4 кривых видно, что максимум концентрации ПМЦ и минимум ширины линии ЭПР поглощения ( $\Delta H$ )

с увеличением скорости нагревания смещаются в сторону более высоких температур. Это объясняется происходящим с ростом скорости нагрева запаздыванием описываемых ниже некоторых этапов пиролиза, по-видимому ответственных за развитие ПМЦ.

Таблица 8-2

**Элементарный состав продуктов термообработки [8-8]**

Температура термообработки, °С	Массовая доля элементов, %			
	C	H	N	O
Без термообработки	68,26	5,68	4,40	21,66
40	68,58	5,52	—	—
70	70,18	5,64	4,36	19,82
80	70,16	5,59	—	—
100	70,88	5,61	—	—
120	73,14	5,53	—	—
150	73,24	5,50	4,54	16,72
200	73,31	5,37	4,65	16,68
300	74,33	5,40	—	—
400	90,48	4,50	3,32	11,70
550	82,39	4,65	—	—
600	85,68	3,18	3,30	7,86
700	87,68	2,42	—	—
800	91,29	1,52	2,84	4,35
1000	91,01	0,79	1,92	1,28
1100	96,98	0,53	—	—
1200	97,60	0,46	1,84	0,10
2000	98,29	0,23	—	—
3000	99,25	0,11	—	—

Как отмечалось, рост концентрации ПМЦ происходит при нагревании выше 150°С. Однако до 300°С этот процесс развивается слабо. По данным элементарного анализа продуктов термообработки фурфуролфенолформальдегидной смолы (ФФФС), приведенным в табл. 8-2, видно, что существенные изменения в составе происходят после нагрева выше 300°С. Одновременно с этим происходит резкое увеличение концентрации ПМЦ. Это соответствует значительному повышению выхода газа вплоть до 600—700°С, когда и ЭПР поглощения имеет максимальные значения.

В соответствии с данными масс-спектрального анализа резитов максимальное отношение в составе выделяющихся газов метана и водорода обнаруживается при 600°С (табл. 8-3). Это свидетельствует о наиболь-

Таблица 8-3

**Состав газообразных продуктов пиролиза ФФФС [8-4]**

Температура пиролиза, °С	Объемная доля, %					Примечание
	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
200	46	52	—	—	—	2%(O <sub>2</sub> +N <sub>2</sub> )
300	59	37	—	—	—	4%(O <sub>2</sub> +N <sub>2</sub> )
400	57	41	2	—	—	—
500	40	38	18	2	—	2% этилен+этан
600	19	10	45	26	—	—
700	17	2	38	43	—	—
800	8	2	20	68	2	—
900	6	3	5	84	2	—
1000	5	3	3	87	2	—

шем развитии процесса разрыва метиленовых мостиков при указанных температурах.

Согласно данным термогравиметрического анализа (рис. 8-1) максимальная удельная скорость потери массы при пиролизе соответствует 460 и 600°C при скорости нагрева 5 и 20°C/мин соответственно. С ростом скорости нагрева удельная скорость потери массы возрастает. Отмеченный сдвиг максимума в сторону более высоких температур объясняется запаздыванием разложения исходного вещества.

Анализ ИК-спектров продуктов пиролиза позволил установить [8-4], что после нагрева до 270°C происходит исчезновение полос, связанных с фурановым кольцом, кроме полосы 1010 см<sup>-1</sup>, соответствующей С—О—С группам. При 300°C исчезает и эта полоса. В ИК-спектре сохраняются лишь полосы, связанные с колебаниями ароматических колец, 1600, 1500 см<sup>-1</sup>, в интервале 740—800 см<sup>-1</sup>, а также полосы 1250—1100 см<sup>-1</sup>, относящиеся к кислородным группировкам.

Полученные ИК-спектры позволяют считать, что выше 300°C происходит дегидратация за счет гидроксильных групп с замыканием циклов (8-2) и этих групп при взаимодействии с метиленовыми мостиками (8-3) [8-9].

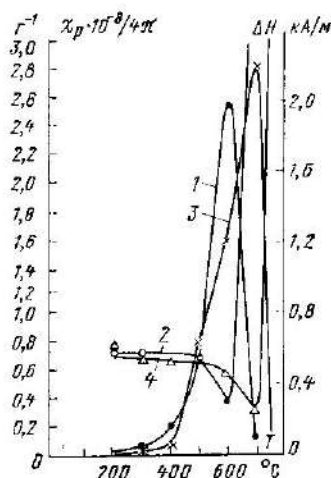
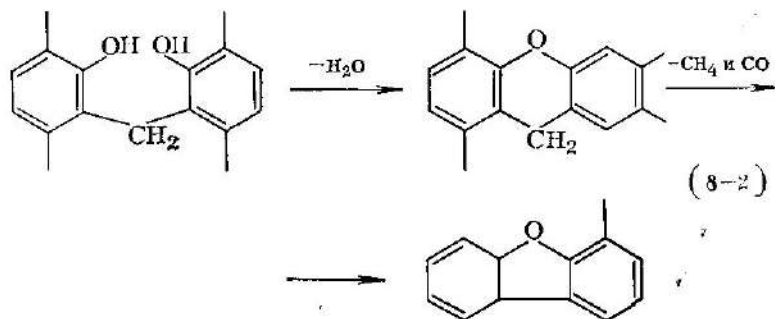
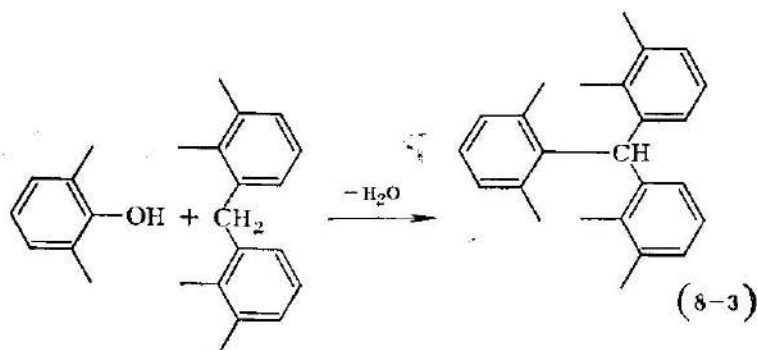


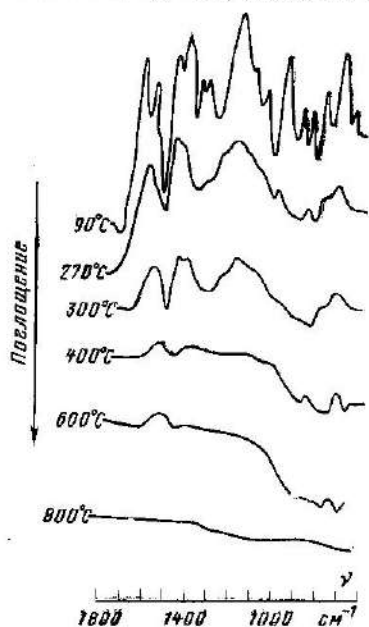
Рис. 8-4. Изменение концентрации ПМЦ ( $\chi_p$ ) и ширины линии ЭПР поглощения ( $\Delta H$ ) в зависимости от температуры термообработки [8-4].

1 и 3 — изменение  $\chi_p$  для образцов, нагретых со скоростью 5 и 20°C/ч; 2, 4 — изменение  $\Delta H$  для образцов, нагретых с той же скоростью.





Это связано со значительным снижением содержания кислорода в веществе, которое, однако, продолжает оставаться достаточно высоким. Наблюдаемые на ИК-спектрах после 400°C уже плохо разрешаемые (рис. 8-5) полосы 1900–1500 см<sup>-1</sup> относятся к ароматическим двойным связям. Полоса 1415 см<sup>-1</sup>, относящаяся к остаточным CH<sub>2</sub> группам, полностью исчезает при 600°C. Данное обстоятельство



соответствует падению концентрации ПМЦ при нагревании выше 600°C, когда происходит интенсивное образование ароматических структур.

Можно предполагать, что в период до 600–700°C происходит частичное раскрытие фурановых колец и последующая ароматизация [8-10].

По-видимому, в том же температурном интервале происходит распад метиленовых мостиков по радикальному механизму, что согласуется с приведенными результатами исследования ЭПР поглощения. Начиная с 700°C происходит рост удельной диаметрической восприимчивости без заметного насыщения, что свидетельствует о начале непрерывно продолжающегося вплоть до 3000°C роста гексагональных углеродных слоев. Этот процесс сопровождается выше 1000°C интенсивным дегидрированием отдельных алифатических звеньев и ароматических циклов.

Кислород сохраняется в обуглероженном продукте выше 1000°C, входя в состав

Рис. 8-5. Изменение инфракрасных спектров при термообработке связующего [8-4].

декагональных колец и алифатических звеньев, формирующих конечную сетчатую структуру стеклоуглерода. Содержание кислорода составляет 1,2% у стеклоуглерода, полученного при 900°C; 0,3% при 1200°C и 0,1—0,2% при 1300—3000°C. Несколько повышенное содержание кислорода связано в отдельных случаях с сорбцией стеклоуглеродом влаги.

#### 8-4. ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СТЕКЛОВИДНОГО УГЛЕРОДА

Изложенное выше чрезвычайно приближенное представление о формировании химической структуры на различных стадиях температурной обработки сетчатых полимеров находится в некоторой связи с выполненными структурными исследованиями полученных образцов. Вместе с тем столь большое разнообразие образующихся связей на промежуточных этапах формирования стеклоуглерода позволяет предполагать существование в стеклоуглероде разнообразных типов углерод-углеродных связей, по-видимому, в отдельных случаях неравномерно распределенных в объеме стеклоуглерода.

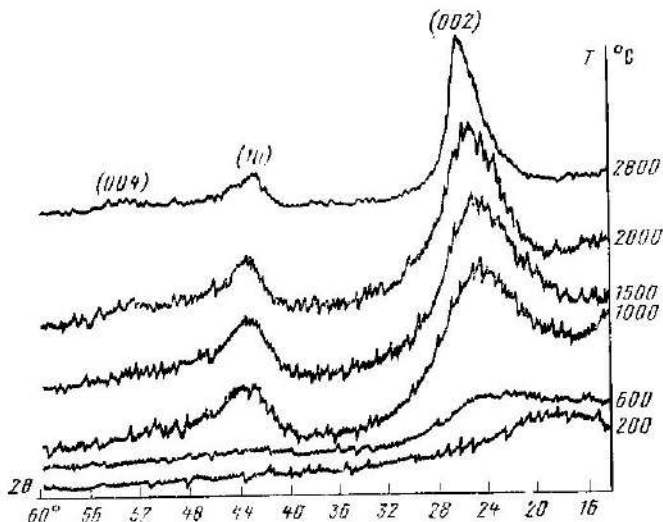


Рис. 8-6. Дифрактограмма карбонизованных продуктов из связующего в зависимости от температуры термообработки [8-1].

На приведенных на рис. 8-6 дифрактограммах продуктов карбонизации модифицированной фенолформальдегидной смолы видны размытые полосы (002), (004), (10), находящиеся примерно в угловом положении на месте соответствующих трехмерных отражений графита. У образцов, полученных при 200 и 600°C, линия (002) не имеет четкого максимума, а линии (10) и (004) сливаются в одну.



$I_{\alpha}$  по сравнению с графитирующимися видами углерода. Это обстоятельство объясняется более узким распределением значений  $L_{\alpha}$  составляющих стеклоуглерод пачек или отдельных гексагональных плоскостей по сравнению с образцами графитирующегося углерода.

Дифракционные исследования частичек стекловидного углерода подтвердили [8-18], что большинство их дает под малыми углами размытые диффузионные линии. Это свидетельствует о присутствии кристаллографически неупорядоченной фазы. Примерно десятую часть стеклоуглерода составляют кристаллические частички размером 1—2 мкм в виде двойниковых монокристаллов. Обнаруживаются также монокристаллы новых форм углерода типа чаонта и углерода VI [8-14]. Возможно, что именно вследствие существования в стеклоуглероде большого разнообразия углерод-углеродных связей происходит взаимное наложение дифракционных линий, что приводит к их суммарному размытию.

Интересно отметить, что при высокоимпульсном лазерном нагреве различных видов углеграфитовых материалов только у стекловидного углерода, полученного в интервале 970—2000°C, обнаружены белые отложения [8-15].

Исследования спектров Рамана «белого углерода» показали полосу 2140 см<sup>-1</sup>, интенсивность которой увеличивается с повышением содержания «белого углерода» в пробе. Это подтверждает предсказанное ранее [8-16] присутствие в «белом углероде» тройных углерод-углеродных связей C≡C и, по-видимому, углерода полииновой структуры «карбина». Электронно-микроскопические исследования показали [8-1], что при нагревании образцов стеклоуглерода до 3000°C наблюдаются пористые частички, слоистые частички правильной формы, образования, имеющие морфологию сажи (рис. 8-7). Очевидно, что два последних вида частичек являются продуктами гетерогенной графитации.

Из показанного в табл. 8-4 изменения плотности и пористости образцов на различных стадиях формирования стеклоуглерода видно, что максимальное развитие открытой пористости наблюдается при 600—700°C, что соответствует резкому росту газопроницаемости. Низкие значения объемной и рентгеноструктурной пористости стеклоуглерода определяют его высокую общую пористость, увеличивающуюся с 27,5 до 46,8% с ростом температуры обработки от 1200 до 3000°C. Основной объем составляют замкнутые поры. На рис. 8-8 приведена электронная микрофотография образца стеклоуглерода, полученного при 3000°C. На микрофотографии видна ячеистая структура пор, развивающаяся с ростом температуры получения стеклоуглерода. Такое строение пор подтверждается появлением гистерезисных петель на кривых вдавливания ртути и снижения дав-

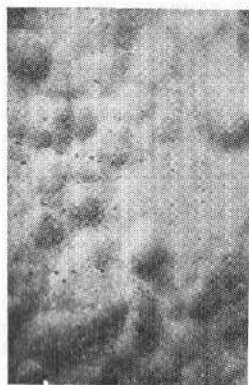


Рис. 8-8. Электронно-микроскопический снимок стеклоуглерода, полученного при 3000°C. Скол. Угольно-платиновая реплика,  $\times 100\ 000$ .

ления, что свидетельствует о наличии уменьшенных по сравнению с диаметром собственно пор входов в них.

Из приведенных в табл. 8-4 данных видно, что в интервалах обработки 200—400 и 2000—3000°C плотность по керосину и плотность по гелию практически одинаковы, что свидетельствует об отсутствии открытой пористости. Это подтверждается и низкой удельной поверхностью стеклоглериода (0,4—0,6 м<sup>2</sup>/г).

Таблица 8-4

**Изменение плотности и пористости образцов в зависимости от температуры обработки [8-17]**

Температура обработки, °С	Плотность, кг/м <sup>3</sup>			Пористость, %				
	по керосину	по гелию	рентгено-структурная	общая	замкнутая	открытая, полученная погружением в		
						H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CCl <sub>4</sub>
200	1286	1280	—	—	—	0,91	—	—
300	1279	1270	—	—	—	2,14	—	—
400	1260	1280	—	—	—	2,14	—	—
500	1244	1300	—	—	—	2,43	—	—
600	1321	1480	—	—	—	6,76	1,34	0,99
700	1518	1790	—	—	—	10,2	1,98	1,10
800	1593	1750	—	—	—	8,61	—	—
900	1561	1680	—	—	—	2,68	—	—
1000	1533	1660	—	—	—	1,01	—	—
1100	1539	1650	—	—	—	0,98	—	—
1200	1517	1550	2092	27,5	25,9	1,08	0,28	0,06
2000	1465	1480	2121	30,9	30,2	0,18	0,09	0,04
2600	1300	1320	1152	39,6	38,7	0,08	—	—
3000	1160	1200	2183	46,8	45,0	0,02	—	—

Исследования показали, что в стеклоглериоде имеются главным образом микро- и переходные поры.

Условия формирования структуры пор позволяют предположить, что газовыделение локализуется и в начальный период способствует увеличению его объема с одновременным образованием пор ячеистой структуры. После образования кокса продукты разложения выделяются через образовавшиеся открытые поры, диаметр которых не превышает 10 нм. Такой размер пор обуславливает удаление летучих главным образом вследствие поверхностной диффузии, причем основное их количество удаляется в жидком виде (в том числе за счет капиллярной конденсации газов).

Структурные изменения стеклоглериода с изменением температуры и условий его термообработки оказывают влияние на физические и механические свойства.

Некоторые свойства стеклоглериода разных марок приведены в табл. 8-5—8-8.

Свойства стеклоглассера

Свойства	Стеклоуглерод отечественного производства [8-8]			Японский стеклоглассерод [8-16]			Французский стеклоглассерод [8-19]		Трубка из педюлозного углерода [8-2]
	SU-12	SU-20	SU-30	C-10	C-20	C-30	V10	V25	
Минимальная рабочая температура (в инертной и восстановительной средах и в вакууме), °C . . . . .	1200	2000	3000	1300	2000	3000	1000	2500	2500
Плотность, кг м <sup>3</sup> . . . . .	1450—1550	1380—1480	1060—1270	1470—1500	1460—1470	1430—1460	1500—1550	1500—1550	1480
Открытая пористость, %	0,2—1,3	0,7—2,0	1,8—2,2	0,2—0,4	1,3	3—5	0	0	—
Газопроницаемость при комнатной температуре, см <sup>2</sup> /с . . . . .	10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-11</sup> —10 <sup>-12</sup>	10 <sup>-10</sup> —10 <sup>-12</sup>	10 <sup>-7</sup> —10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-10</sup>	10 <sup>-8</sup> —10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-12</sup>
Твердость по Шору . . . . .	—	—	—	110—120	100—110	70—80	120—125	120—125	—
Микротвердость, МПа	1470—2255	1080—1670	685—785	—	—	—	2105	1470—1715	—
Предел прочности при изгибе, МПа . . . . .	260—320	210—140	210—240	90—100	70—80	40—50	100	60—80	—

Свойства	Стеклоуглерод отечественного производства [8-8]			Японский стеклоуглерод [8-17]			Французский стеклоуглерод [8-19]		Грубки из целлюлозного угле-рода [8-2]
	СУ-12	СУ-20	СУ-30	С-10	С-20	С-30	V10	V25	
	Удельное электрическое сопротивление, мкОм·м	45—54	45—54	45—54	45—50	40—45	30—35	55	
Зольность, % . . . . .	0,01—0,05	0,01—0,05	0,01—0,05	0,1—0,2	0,1—0,2	0,05	0,02	0,005	—
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·°С)	—	—	—	3,5—4,7	8,1—9,3	15—17	—	—	—
Температурный коэффициент расширения, 10 <sup>-6</sup> °С <sup>-1</sup> . . . . .	4,6—5,8*	4,6—5,8*	3,7—5,7*	3,2—2,2	2,0—2,2	1—2,2	3,2	3,2	2,5
Модуль упругости, ГПа	28—31	23—27	15—17	27—29	25—29	15—20	28,5	22	27

\* Измерения проводились для марок СУ-12, СУ-20, СУ-30 при температурах 1200, 2000, 3000°С соответственно.

Таблица 8-6

**Динамический модуль упругости стеклоуглерода  
СУ-2000 [8-6]**

Температура испытания, °С	Модуль упругости, ГПа		Температура испытания, °С	Модуль упругости, ГПа	
	Разброс данных	Среднее значение		Разброс данных	Среднее значение
20	30,3—35,1	32,2	1400	29,6—31,7	30,4
200	30,3—35,0	32,2	1600	28,5—32,1	29,8
400	30,3—34,9	32,2	1800	27,6—31,3	28,9
600	30,2—34,8	32,2	2000	23,3—28,5	25,9
800	30,1—34,5	32,1	2200	21,1—25,8	23,4
1000	29,9—33,8	31,0	2400	17,9—18,7	18,4
1200	29,7—33,0	30,9	2500	15,7—16,0	15,8

Примечание. Плотность стеклоуглерода 1510—1520 кг/м<sup>3</sup>.

Таблица 8-7

**Механические свойства при изгибе стеклоуглеродов  
СУ-2000 и СУ-2500 [8-6]**

Температура испытания, °С	Предел прочности, МПа		Предельный прогиб, мм	
	Разброс данных	Среднее значение	Среднее значение	Разброс данных
СУ-2000				
20	70—85	80,0	0,27	0,20—0,31
800	63,3—91,2	78,0	0,18	0,12—0,23
1500	71,5—97,3	86,5	0,31	0,23—0,40
2000	111,3—188,0	137,5	0,78	0,62—0,95
СУ-2500				
20	58,2—120	83,5	0,34	0,22—0,47
400	64,4—90	77,0	0,26	0,22—0,3
500	50,0—100	79,0	0,22	0,17—0,29
600	52,0—107	76,0	0,24	0,18—0,33
800	60,6—136	95,0	0,26	0,2—0,3
1000	65,2—98	80,0	0,21	0,18—0,26
1500	60,7—93	82,0	0,30	0,25—0,37
2000	90,7—133	110,5	0,56	0,47—0,63

Примечание. Стеклоуглерод СУ-1300 при 20°С имеет прочность при изгибе 60,2—101,6 МПа. Плотность стеклоуглерода СУ-2500 1440—1460 кг/м<sup>3</sup>.



Пределы прочности при растяжении и сжатии  
стеклоуглерода [8-6], МПа

Температура, ис- пытания, °С	СУ-2000		СУ-2500		СУ-2500	
	Растяжение				Сжатие	
	Разброс данных	Среднее значение	Разброс данных	Среднее значение	Разброс данных	Среднее значение
20	16,7—62,0	41,5	46,1—59,6	52,0	258,2—275,4	260,0
400	16,4—58,0	37,5	28,7—45,6	36,5	125,4—286,6	187,0
500	27,4—35,3	32,0	25,1—43,3	34,0	—	—
600	17,5—45,0	28,0	38,8—58,0	48,5	159,9—235,8	193,0
800	31,8—45,0	38,0	28,1—38,4	33,5	185,8—254,1	225,7
1000	28,9—33,0	30,0	22,3—49,8	38,0	109,7—181,3	135,0
1500	12,1—47,1	27,5	32,4—35,9	34,0	—	—
2000	39,1—56,2	47,0	36,5—57,3	50,0	—	286,0*
2500	—	—	34,9—107,3	62,5	—	286,0*

\* Образцы разрушить не удалось из-за ограниченной мощности высокотемпературной машины.

Особо следует отметить изотропность его характеристик. Высокотемпературное растяжение стеклоуглерода приводит к анизотропии ряда его свойств. Наблюдаемые изменения структуры весьма близки по своему характеру к структурным превращениям, происходящим при высокотемпературном изометрическом нагреве углеродного волокна.

## ГЛАВА ДЕВЯТАЯ

### УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА, ТКАНИ, ВОЙЛОКИ

#### 9-1. ВВЕДЕНИЕ

Углеродные волокна, шнуры, ткани, войлоки, пряжа, вата — это продукты пиролиза полимерных волокон и волокнистых материалов и их последующей высокотемпературной обработки.

Основные области применения — композиционные материалы на неметаллической основе, армированные углеродными волокнами; нагреватели, используемые для обогрева приборов и установок различного назначения; гибкие углеграфитовые термометры, высоковольтные гибкие проводники [9-1, 9-3, 9-30], теплоизоляция, для чего наряду с тканями при эксплуатации электрических вакуумных печей применяются углеродные войлоки. В перспективе возможно применение этих волокон для упрочнения металлов.

Характерной особенностью композиционных материалов, наполненных углеродным волокном, следует считать их высокую удельную прочность<sup>1</sup>. Значительное увеличение прочности наблюдается после

<sup>1</sup> Удельным пределом прочности называют отношение предела прочности к плотности.

## Физико-механические свойства композиционных материалов [9-16]

Материал	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Предел проч- ности, МПа		Модуль упругости, 10 <sup>3</sup> МПа	Ударная вяз- кость, МДж/м <sup>2</sup>	Удельный пре- дел прочности, МПа·м <sup>3</sup> /кг	
		при изгибе	при сжатии			при изгибе	при сжатии
Поликонденсацион- ный стеклопластик . . . . .	1700	110	340	20	>500	0,065	0,202
Поликонденсацион- ный углепластик	1390	230	220	102	>500	0,165	0,16
Углепластик с уг- леродной матри- цей . . . . .	1350	354	470*	121	>500	0,262	0,35

\* При использовании более прочных волокон получен материал с прочностью 1000—1200 МПа.

применяется карбонизованного углепластика аморфическим углеродом (табл. 9-1).

Среди полимерных видов сырья, применяемых при изготовлении углеродных волокнистых материалов, наибольшее распространение получили вискозное и полиакрилонитрильное филаментные непрерывные волокна.

Из полиакрилонитрильного волокна (ПАН-волокна) получают углеродные волокна с наиболее высокой прочностью и модулем упругости.

Существенное ограничение в применении ПАН-волокон для переработки в углеродные волокна заключается в его значительно более высокой стоимости по сравнению с гидратцеллюлозным волокном.

Волокна на основе целлюлозы — важнейшее исходное сырье для получения углеродных волокон и волокнистых материалов. Среди них наиболее часто применяются волокна из регенерированной целлюлозы, полученные в результате растворения натуральной целлюлозы, очистки раствора от примесей и последующего изготовления непрерывного волокна.

Для изготовления углеродных волокнистых материалов применяются также волокна: фортизан, типа ВХ, полинозное, поливинилспиртовое (ПВС), саран (сополимер поливинилхлорида и поливинилиденхлорида), полиамидное, на основе поливинилхлорида. Перечисленные выше полимерные волокна дают возможность получить углеродные волокнистые материалы с пониженными свойствами по сравнению с полученными из ПАН и гидратцеллюлозных волокон при незначительном снижении стоимости.

Более перспективным представляется применение нефтяного и каменноугольного пеков, искового мезофазы, фенольных терморективных смол, лигнина. Для придания волокнообразующих свойств нефтяные и каменноугольные пеки подвергаются предварительной

подготовке, которая состоит из следующих операций: а) отгона летучих в нейтральной среде при 380°C; б) обработки в вакууме в интервале 280—380°C в течение 15 ч (по-видимому, в это время происходит развитие мезофазы с повышенным коэффициентом вязкости).

Полимерные волокна в зависимости от способа получения имеют различную конфигурацию наблюдаемого под микроскопом среза: близкую к кругу, зазубренную с выступами и впадинами, фасолеподобную, звездообразную (рис. 9-1).

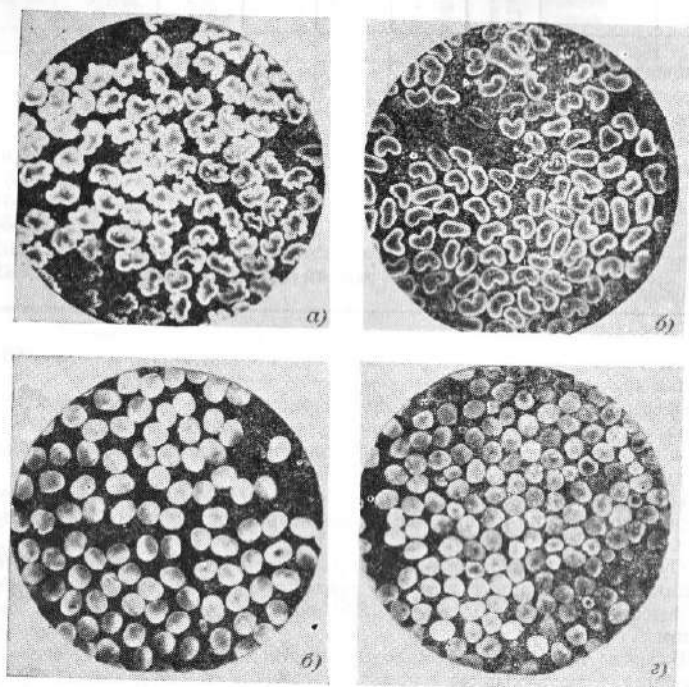


Рис. 9-1. Микрофотографии поперечных срезов вискозного кордного волокна с прочностью в разрывных километрах,  $\times 400$ .

а — 28—30; б — 30—32; в — 35—38; г — 32.

При использовании вискозной кордной нити, имеющей поперечное сечение, близкое к кругу, диаметром 10—15 мкм, получается углеродное волокно почти цилиндрической формы. В ряде работ волокнам с круглым сечением отдается предпочтение при выборе исходного сырья для производства высокопрочных углеродных волокон.

Важным требованием, определяющим однородность углеродных волокон, является минимальный разброс в размерах сечения полимерных волокон. Показанный на рис. 9-1 поперечный срез вискоз-

ной текстильной нити состоит из внешнего более плотного слоя (кутикулы) и относительно рыхлой сердцевинки. Более равномерной выглядит микроструктура вискозного кордного волокна. К числу его характерных особенностей относятся: высокое влагопоглощение (до 14%), относительно большая прочность (60—82,5 МПа) и удлинение (10—13%) [9-4]. Отмеченная повышенная сорбция влаги вызывает необходимость хранения кордного волокна перед обработкой в условиях контролируемой влажности.

Известные данные о влиянии прочности исходного вискозного кордного волокна на свойства углеродных волокон противоречивы. Несомненной является связь между степенью предпочтительной ориентации структуры исходных и графитированных волокон.

## 9-2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

Наиболее распространенным способом получения углеродных волокон является пиролиз и последующая высокотемпературная обработка полимерных волокон. При этом необходимо учитывать следующие условия пиролиза: а) отсутствие жидкой фазы при термических превращениях, б) минимальная потеря углерода, т. е. уменьшение выделения углеродсодержащих газов, и в) способность продуктов пиролиза к образованию двумерно упорядоченных циклизированных углеродных продуктов. Для достижения требуемой повышенной степени ориентации волокно вытягивается при температуре выше 1700—1900°C или до термообработки.

Технологическая схема получения углеродного волокна из ПАН-волокна состоит из следующих операций [9-5, 9-37].

1. Намотка на специальные рамки и прогрев до 90°C.

2. Обработка в течение нескольких часов в окислительной атмосфере в интервале 200—300°C в натянутом состоянии для предотвращения усадки и для вытяжки. Скорость реакции окисления контролируется диффузией кислорода через ПАН-волокно, и завершение процесса может быть оценено по микроскопическому исследованию поперечного среза, а также по окончании выделения цианистого водорода. В целях интенсификации окисления представляется весьма интересным предварительное (ниже 70°C) озонирование и последующее нагревание на воздухе до 260°C [9-5].

3. Карбонизация окисленного волокна без натяжения при температуре до 1000°C в инертной атмосфере.

4. Обработка карбонизованного волокна до различных температур вплоть до 3000°C. Конечная температура определяется требованиями, предъявляемыми к волокну, в частности с ростом температуры повышается модуль упругости. Возможно совмещение операций карбонизации и графитации в одной стадии путем быстрого нагрева [9-6].

5. Поверхностная химико-термическая обработка.

Перспективным методом получения углеродного волокна представляется термообработка после предварительного окисления в токе паров HCl [9-7], способствующих увеличению выхода углеродного остатка.

## 9-3. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПОЛИМЕРНОГО ВОЛОКНА

### а) Полиакрилонитрильные волокна

По данным С. Мадорского [8-3] с ростом температуры пиролиза происходит непрерывное увеличение объема выделяющихся летучих

и расщепление продуктов деструкции на фрагменты. Скорость деструкции при этом резко увеличивается, что при температурах выше 280°C приводит к недопустимым ошибкам при ее измерении. На рис. 9-2 показаны скорости термической деструкции ПАН при 250—290°C. При температурах 280 и 290°C скорость выделения летучих настолько велика, что не удается установить ни начального, ни максимального ее значения. При нагревании ПАН до 200°C наблюдается изменение в окраске от желтоватой до сине-черной. Результаты ИК-

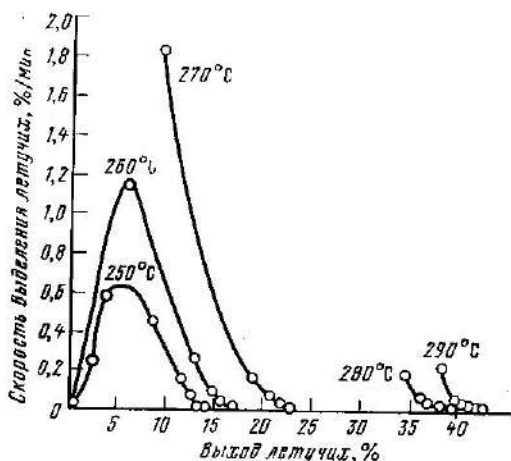
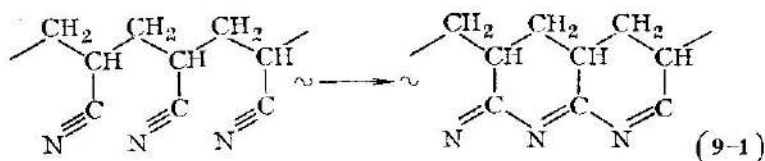


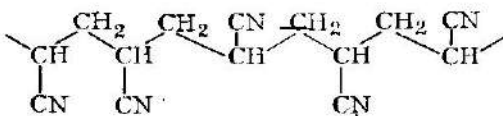
Рис. 9-2. Скорость термической деструкции ПАН при различных температурах [8-3].

спектроскопии объясняют эти превращения выше 120°C постепенным замыканием в циклы соседних нитрильных групп с образованием колец [8-3, 9-4]



Образующиеся поперечные связи C=N—C=N обуславливают нерастворимость формирующихся колец.

Длина возникающих цепочек, по-видимому, определяется атактичностью используемого полимера, т. е. вероятностным расположением нитрильных CN группы по обеим сторонам цепи



Атактивность подвергаемого пиролизу полимера вызывает стерические ограничения при формировании структуры углеродного волокна и обуславливает его шарокристалличность, т. е. наличие двумерного порядка в полимере.

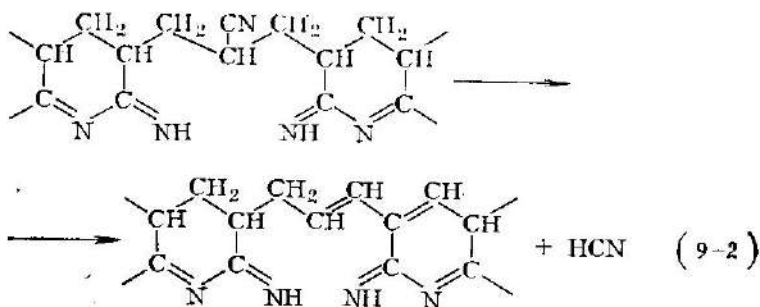
Элементарный анализ остатка показал, что до 260—300°C содержание углерода практически не изменяется (табл. 9-2). До 210°C выделяется аммиак, выше этой температуры, примерно до 350°C, образуется цианистый водород, скорость выделения которого также определяется стерическими факторами. При нагревании ПАН до 400°C обнаруживаются только следы HCN.

Таблица 9-2

**Элементарный состав образцов ПАН после нагрева при различных температурах**

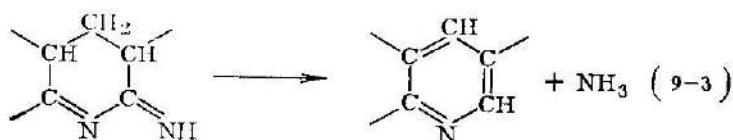
Температура нагрева, °C	Длительность нагрева, мин	Цвет образца	Массовая доля, %		
			C	H	N
В атмосфере азота					
200	80	Оранжевый	65,7	5,6	25,7
200	840	"	64,1	5,4	23,7
260	35	Коричневый	69,1	5,3	19,5
300	5	Черный	68,4	5,3	20,5
320	300	Сине-черный	70,2	4,5	14,9
На воздухе					
200	60	Коричневый	67,9	5,8	25,2
200	900	Шоколадный	58,7	3,6	23,9
260	35	Черный	67,5	4,4	20,3

При пиролизе в вакууме окисленного на воздухе ПАН-волокна в интервале 300—1000°C выделяется HCN, на образование которого уходит до 23% нитрильных групп, что связано с протекающей внутримолекулярной перестройкой [9-8]

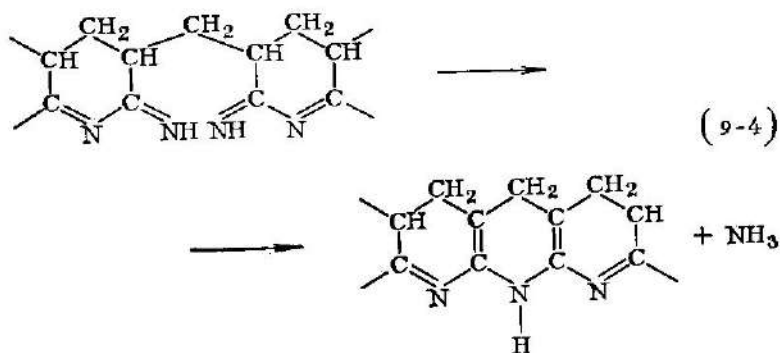


Температурной области максимального выделения цианистого водорода соответствует быстрый рост модуля упругости волокна. Зна-

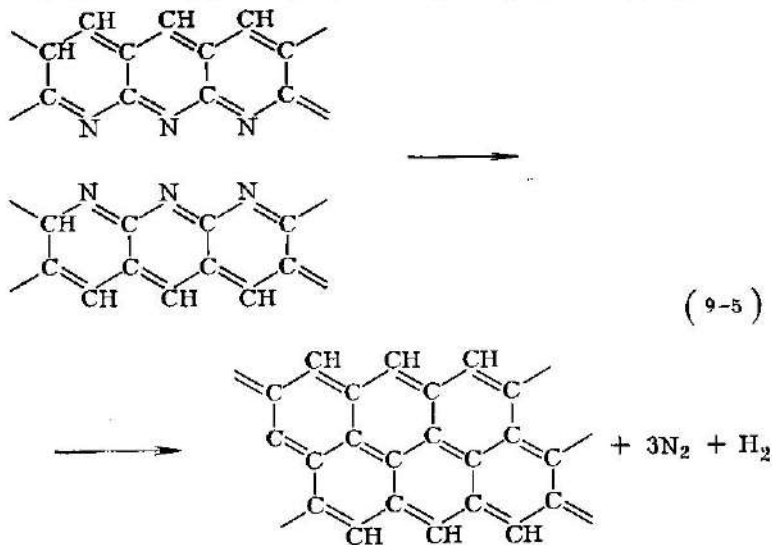
чительная часть азота выделяется в виде аммиака около 260°C в результате протекающей ароматизации



и в интервале 400—500°C по следующей схеме:

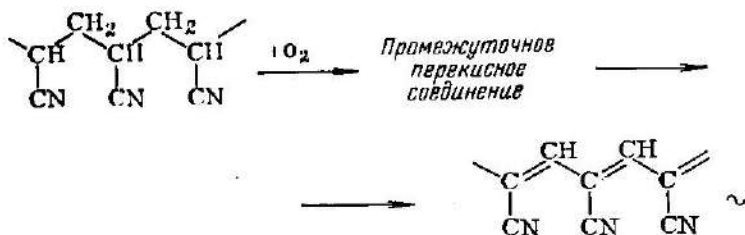


Выделение газообразного азота начинается при 600°C и достигает максимума при 900°C [9-9] в результате следующей реакции, определяемой предшествующей ей надмолекулярной структурой

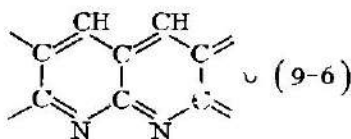


Исчезновению сопряженных  $-\text{C}=\text{N}-$  связей соответствует, по-видимому, участок резкого уменьшения удельного электрического сопротивления ПАН-волокна (рис. 9-3). Разноречивость полученных данных о количестве и температурных интервалах выделения аммиака и цианистого водорода объясняется протекающей при рассматриваемых температурах полимеризацией, зависящей от условий пиролиза. Имеющиеся экспериментальные результаты позволяют утверждать, что отдельные участки ПАН-волокна при одинаковых температурах претерпевают различные изменения. При нагревании выше  $300^\circ\text{C}$  происходит заметный рост содержания углерода и уменьшение водорода и азота в твердом остатке.

В [9-11] предложена схема дегидрирования ПАН при нагревании на воздухе, показывающая ускоряющее влияние кислорода на образование ароматических структур



Последующая ароматизация приводит к образованию структур типа



или по [9-37]

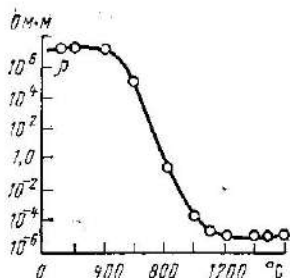
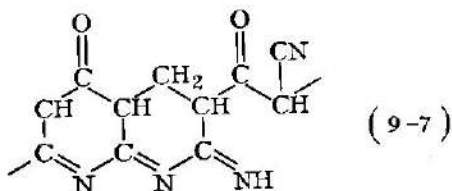
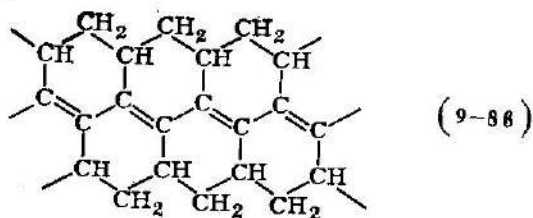
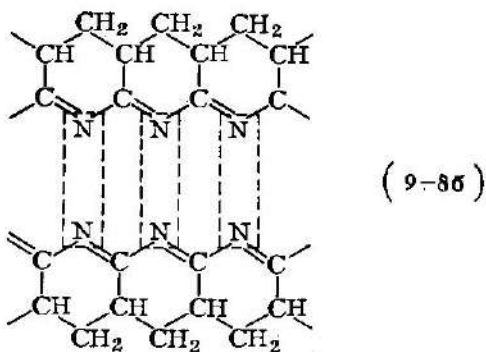
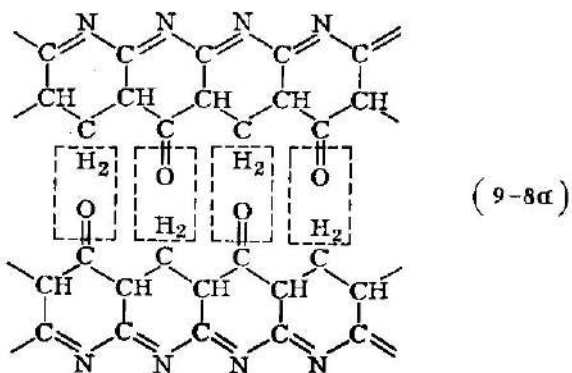


Рис. 9-3. Изменение удельного электрического сопротивления ПАН-волокна при термообработке от  $20$  до  $1600^\circ\text{C}$  [9-10].



где кислород образует кетонные группы в результате окисления группы  $-\text{CH}_2-$ .

Последние играют важную роль в протекающих при дальнейшем повышении температуры процессах сшивания, возможно за счет образования межмолекулярных водородных связей [9-12]:



Образование структур типа (9-7) подтверждается [9-13] результатами химического анализа, данными ИК-спектроскопии, выделением воды при окислении.

Применение окислительной обработки обуславливает снижение температуры внутримолекулярного сшивания до 300—400°C. Выход углерода при этом увеличивается при 1000°C с 30 до 50%.

Температура образования сшитых участков определялась в работе [9-14] по началу роста модуля упругости. Дальнейшее увеличение модуля Юнга при более высоких температурах объясняется реакциями дегидрирования, способствующими росту числа объединенных циклов.

На показанной (рис. 9-4) кривой изменения модуля упругости ПАН-волокна, термообработанного в интервале 200—1000°C, можно выделить области: 300—600°C — интенсивное образование циклов, в том числе по радикальному механизму, 600—800°C — максимальное развитие скорости межмолекулярных сшивок, соответствующие наибольшим значениям концентрации парамагнитных центров по данным электронного парамагнитного резонанса (см. рис. 9-8), выше 800°C — замедленный рост молекулярных цепей.

Хлористый водород способствует ускорению выделения азота из ПАН-волокна в составе  $\text{NH}_3$  и снижению количества удаляемого HCN. Это приводит к уменьшению потери массы при нагревании до 1000°C. Так, при нагревании до 1000°C окисленного при 200°C ПАН-волокна в среде инертного газа и хлористого водорода потери массы составили соответственно 48 и 38%. Нагревание выше 350°C в атмосфере HCl обуславливает ничтожные потери массы [9-15]. Высокая дегидрирующая способность хлористого водорода позволила получить карбонизованные волокна с более высокими характеристиками при работе по схеме [9-7]: прокаливание в атмосфере хлористого водорода, окисление и последующий нагрев.

Окисление ПАН-волокна под натяжением повышает модуль упругости, прочность и выход кокса. Наиболее вероятной причиной этого обстоятельства следует считать повышение ориентации нитрильных групп и последовательно образуемых гетероциклических структур вдоль оси волокна, а также активирующее влияние напряжений на термодеструкцию, в первую очередь аморфных участков полимерного волокна.

Предпочтительная ориентация волокна развивается при нагревании также и в отсутствие натяжения, что объясняется развитием релаксационных процессов после удаления стерически наиболее активных нитрильных групп.

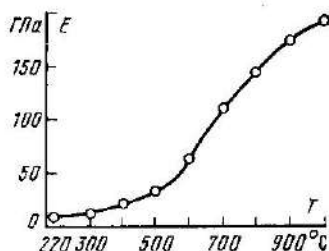
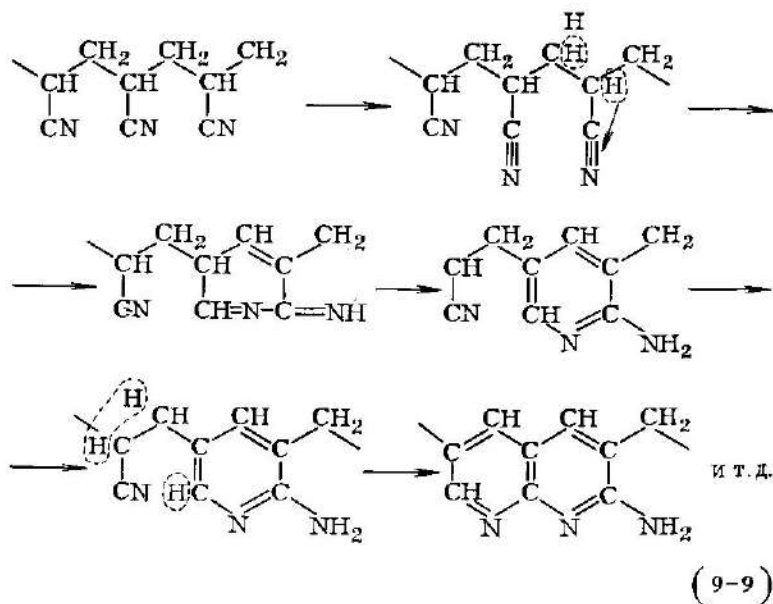


Рис. 9-4. Изменение модуля упругости ПАН-волокна при термообработке [9-14].

В отсутствие кислорода разложение и внутримолекулярные преобразования могут происходить по схеме, предложенной в [9-36] и приведенной в формуле (9-9).



Следовательно, без участия кислых групп и только вследствие показанной миграции водородных атомов к нитрильным группам происходит уменьшение концентрации последних. Исследования положения полос поглощения в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой областях спектра показали, что переход связи  $-C\equiv N$  в связь  $-C=N-$  происходит ниже  $200^{\circ}C$ .

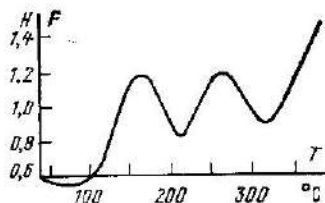


Рис. 9-5. Диаграмма изотермического нагрева полиакрилонитрильного волокна [9-19].

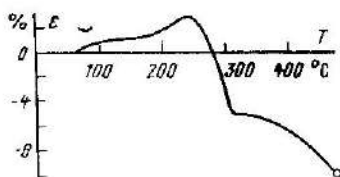


Рис. 9-6. Термомеханическая кривая полиакрилонитрильного волокна. Нагрузка на одну нить 0,15 Н [9-19].

Дальнейшее повышение температуры по данным ИК- и УФ-спектров приводит к объединению ранее образовавшихся сопряженных участков.

Изучение фотопроводимости [9-17] и электронного парамагнитного резонанса [9-10] на различных стадиях пиролиза также подтверждает выводы о превращении ПАН при нагревании в полимер с сопряженными связями.

Диаграмма изометрического нагрева и термомеханическая кривая ПАН-волокна, полученные в интервале 20—400°C при нагрузке на одну нить 0,15 Н, даны на рис. 9-5 и 9-6 (табл. 9-3) [9-19].

Напряжение при деформации в пространственно сшитых полимерах определяется из выражения

$$\sigma = nkT \left[ \frac{l}{l_0} - \left( \frac{l_0}{l} \right)^2 \right],$$

где  $n$  — число узлов сетки в единице объема;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура;  $l_0$  — начальная длина;  $l$  — длина после растяжения.

Таким образом,  $\sigma$  пропорционально числу узлов сетки.

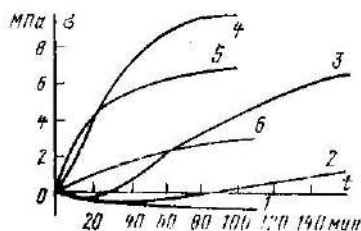


Рис. 9-7. Кинетика роста внутренних напряжений ( $\sigma$ ) полиакрилонитрильного волокна при 145 (1); 175 (2); 215 (3); 232 (4); 262 (5) и 285°C (6) [9-19].

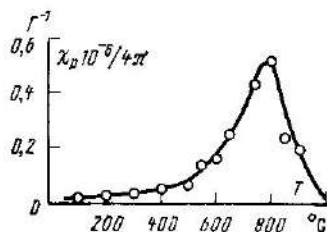


Рис. 9-8. Зависимость концентрации ПМЦ образцов ПАН-волокна от температуры термообработки [9-10].

Из рис. 9-7 видно, что кинетические кривые роста внутренних напряжений имеют S-образный вид, что свидетельствует об автокаталитическом характере реакций межмолекулярного сшивания, обусловленном возникающими при нагревании цепями сопряжения [реакции (9-4); (9-5)].

В пользу описанного механизма структурной перестройки ПАН-волокна при нагревании свидетельствуют приведенные на рис. 9-3 и 9-8 данные, из которых видно, что удельное электрическое сопротивление начинает резко уменьшаться выше 400°C, а 800°C соответствует максимуму ЭПР. Эти изменения сопровождаются уменьшением ширины линии сигнала ЭПР ( $\Delta H$ ) с повышением температуры до 800°C (рис. 9-9), что является следствием увеличения длины ароматических цепей

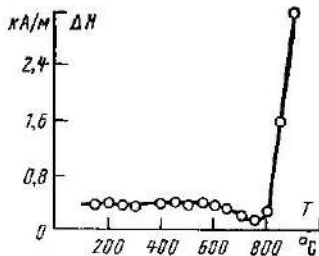


Рис. 9-9. Зависимость ширины линии ЭПР поглощения ПАН-волокна от температуры термообработки [9-10].

Температурные области изменения деформаций и внутренних напряжений [9-19]

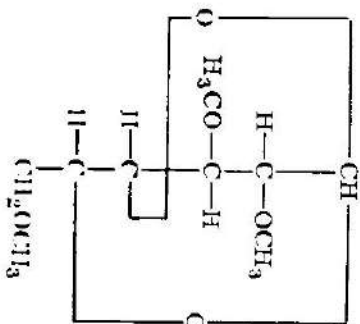
Природа процесса	Интервал температур, °С	Характер изменения деформации	Характер изменения внутренних напряжений
Тепловое расширение	20—70	Деформация незначительная	Уменьшение
Развитие высокоэластической деформации	70—170	При 100°С становится полностью обратимой и выходит на плато	Напряжения увеличиваются вследствие стремления макромолекул к переходу из вытянутого состояния в свернутое
Начало химических превращений. Накопление сопряженных участков, выделение цианистого водорода	170—220	Деформация увеличивается и становится необратимой	Спад напряжений вследствие уменьшения межмолекулярного взаимодействия
Реакции внутримолекулярной циклизации с выделением аммиака	200—270	Усадка волокна за счет сшивок между макромолекулами	Рост напряжений вследствие межмолекулярного сшивания
Интенсификация процессов деградации с выделением большого количества $\text{CO}_2$ и $\text{H}_2\text{O}$ , а также $\text{HCN}$ , $\text{CO}$ и нитрильных групп	270—320	Замедление усадки волокна	Уменьшение внутренних напряжений
Интенсификация реакций циклизации с выделением $\text{N}_2$ , $\text{CO}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{HCN}$ , $\text{NH}_3$	Выше 320	Увеличение скорости усадки за счет образования пространственно спитых ароматических структур	Рост внутренних напряжений
Образование гексагональных углеродных слоев с выделением $\text{N}_2$ (максимальное при 900°С), $\text{H}_2$ , следов $\text{HCN}$	Выше 700	Продолжение роста усадки за счет образования пространственно спитых структур	Рост внутренних напряжений

напряжения. Резкое увеличение  $\Delta n$  при температурах выше 800°С связано с углеродом взаимодействием параматричных центров со свободными электронами цепи сопряжения.

## 6) Гидратцеллюлозные волокна

В настоящей главе автор след возможным остановиться на особенностях термического разложения только гидратцеллюлозного волокна, как одного из наиболее перспективных для изготовления углеродных волокон.

Макромолекулы целлюлозы образуют гетероциклический полимер с неустойчивыми к тепловым воздействиям гидроксильными группами.



Последние обладают различными свойствами в зависимости от условий получения целлюлозы, структуры и морфологических форм. Известны четыре структурные модификации кристаллической ячейки целлюлозы, отличающиеся размерами  $a$ ,  $c$ ,  $\beta$  и углом  $\beta$ , одна из которых показана на рис. 9-10 [9-4].

При пиролизе целлюлозы различными методами одимружаются различные типы связей, среди которых следует упомянуть ряд альдегидов, кетонов, фульфурол и кислоты (гликоксиды, деуглинованы, янтрадины).

Стоит отметить кристаллический характер природной целлюлозы, которая находится в пределах  $0,36-0,48$  по сравнению с  $0,79-0,90$  у хлопковой целлюлозы, что, по-видимому, обуславливает предельную прочность применения

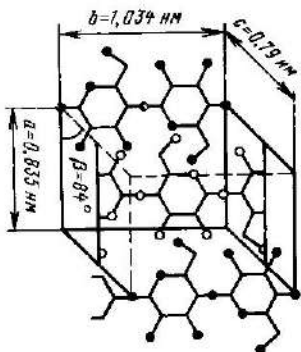


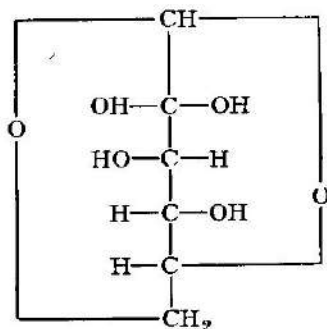
Рис. 9-10. Элементарная ячейка природной целлюлозы [9-4].

первой. Она обладает большей подвижностью кристаллических звеньев и менее интенсивным межмолекулярным взаимодействием в аморфных областях, препятствующим описанным ниже реакциям деполимеризации и образования левоглюкозана. Исследованиями методами дифракции рентгеновских лучей под большими и малыми углами показали, что процесс пиролиза начинается в аморфных областях.

Механизм термической деструкции целлюлозы вследствие большого числа параллельно и последовательно протекающих реакций и значительного количества продуктов пиролиза не может быть описан конкретными структурными формулами. Кроме того, состав промежуточных соединений и образующихся продуктов пиролиза изменяется в зависимости от структурно-морфологических особенностей целлюлозы, каталитических и антипиренных добавок, температуры и времени нагревания.

Вместе с тем на основании большого числа работ, выполненных различными авторами, можно сделать вывод о следующих основных этапах пиролиза [9-4].

1. Примерно с 25 до 160°C дегидратация, начинающаяся с физической десорбции воды. По данным рентгеноструктурных исследований до 200°C происходит дегидратация аморфных участков целлюлозы, а с дальнейшим ростом температуры (200—280°C) всей массы волокна. Одновременно с дегидратацией гидратцеллюлозного волокна возможно протекание конкурирующих с ней реакций деполимеризации, оканчивающихся образованием левоглюкозана



В результате образования этого вещества повышается выход легко улетучивающихся смол, а не лека, являющегося промежуточным продуктом для формирования структуры карбонизованного волокна. Дегидратация препятствует образованию левоглюкозана. Выход смолы у целлюлозы зависит от степени ее разложения. У гидратцеллюлозы он резко понижен по сравнению с хлопковой целлюлозой. Важной особенностью поведения гидратцеллюлозного волокна является также и случайный характер пиролиза по цепному механизму, что связано, по-видимому, с неупорядоченной структурой молекул.

2. Деполимеризация при температуре выше 280°C недегидратированной части целлюлозы. Эти реакции идут с поглощением тепла.

3. Разложение дегидроцеллюлозы, сопровождающееся выделением тепла, с образованием газообразных соединений с большим содержанием фурфуурола и углеродсодержащего остатка, по-видимому, фурановых ангидроциклов (280—400°C).

4. Ароматизация углеродсодержащего остатка при температурах выше 400°C.

Описанная схема имеет значительное сходство с пиролизом сырья при формировании стеклогуглерода (гл. 8).

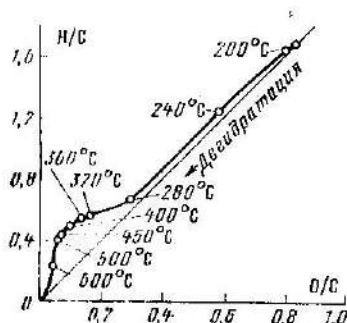


Рис. 9-11. Стадии пиролиза гидратцеллюлозы.

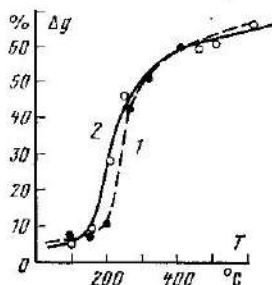


Рис. 9-12. Зависимость потерь массы ( $\Delta g$ ) от температуры обработки вискозного волокна при скорости нагрева  $120^\circ\text{C}/\text{ч}$  [9-21].

1 — волокно марки БАЛ-2; 2 — волокно марки БА.

Изменение отношений Н/С и О/С с повышением температуры пиролиза регенерированной целлюлозы приведено в табл. 9-4 [9-20].

Таблица 9-4

	200	240	280	320	360	400	450	500	600
Н/С	1,615	1,235	0,668	0,578	0,541	0,492	0,417	0,398	0,227
О/С	0,798	0,588	0,295	0,164	0,133	0,102	0,068	0,051	0,042

Соответствующие этапы процесса приведены на рис. 9-11.

Происходящие при разложении гидратцеллюлозного волокна процессы сопровождаются потерей массы с усадкой. Из кривых дифференциальных потерь массы в зависимости от температуры нагрева (рис. 9-12) видно, что максимальные скорости разложения находятся в интервале 200—300°C и зависят от структуры гидратцеллюлозного волокна. Определенное влияние на развитие разложения оказывают надмолекулярная структура, распределение водородных связей между соседними макромолекулами и сорбционная способность исходного волокна.

[9-22] методами электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Согласно полученным данным с повышением температуры происходит внутримолекулярное сшивание цепей с сохранением их ориентации в пределах каждой фибриллы. Ослабление рассеяния рентгеновских лучей в области 250°C объясняется переходом линейной структуры ПАН в циклическую.

Рентгеноструктурные и электронно-микроскопические наблюдения позволили установить, что исходная надмолекулярная структура волокна наследуется углеродным волокном. Вместе с тем исходная морфология сохраняется лишь при преобладающем протекании процессов образования углеродных цепей вдоль оси волокна.

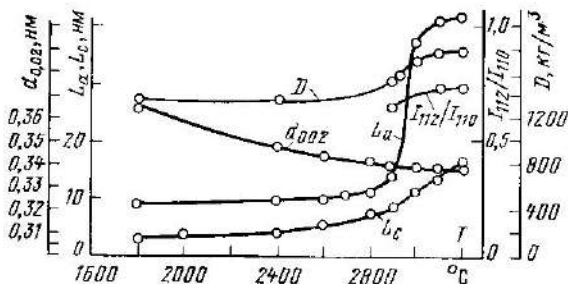


Рис. 9-15. Изменение структурных параметров углеродного волокна с ростом температуры термообработки.

$D$  -- плотность по бензолу;  $d_{002}$  -- межслоевое расстояние;  $L_c$  и  $L_a$  -- средние размеры кристаллитов в направлении осей  $c$  и  $a$ ;  $I_{112}/I_{110}$  -- показатель степени графитации [9-23].

По данным рентгеноструктурных исследований упомянутые выше кристаллические фрагменты гидратцеллюлозного (ГЦ) волокна исчезают в интервале 250—300°C. Дальнейшее образование гексагональных углеродных пачек (лент) фиксируется на рентгенограммах по линии (002), как правило, выше 300—400°C.

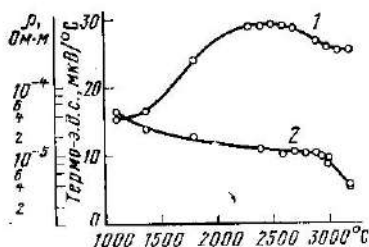


Рис. 9-16. Термоэлектродвижущая сила (1) и удельное электрическое сопротивление (2) углеродного волокна в зависимости от температуры термообработки [9-23].

Интенсивное образование ароматического углерода происходит выше 550—800°C, что особенно четко прослеживается на кривой изменения удельного электрического сопротивления в зависимости от температуры нагрева (см. рис. 9-3).

Достаточно воспроизводимые области когерентного рассеяния и среднего межслоевого расстояния  $d_{002}$  по данным рентгеноструктурных исследований [9-23] получены для образцов гидратцеллюлозного волокна после термообработки при 1800°C и выше.

Из рис. 9-15 видно, что до 2500°C заметного роста размеров кристаллитов не происходит, хотя  $d_{002}$  монотонно снижается, по-ви-



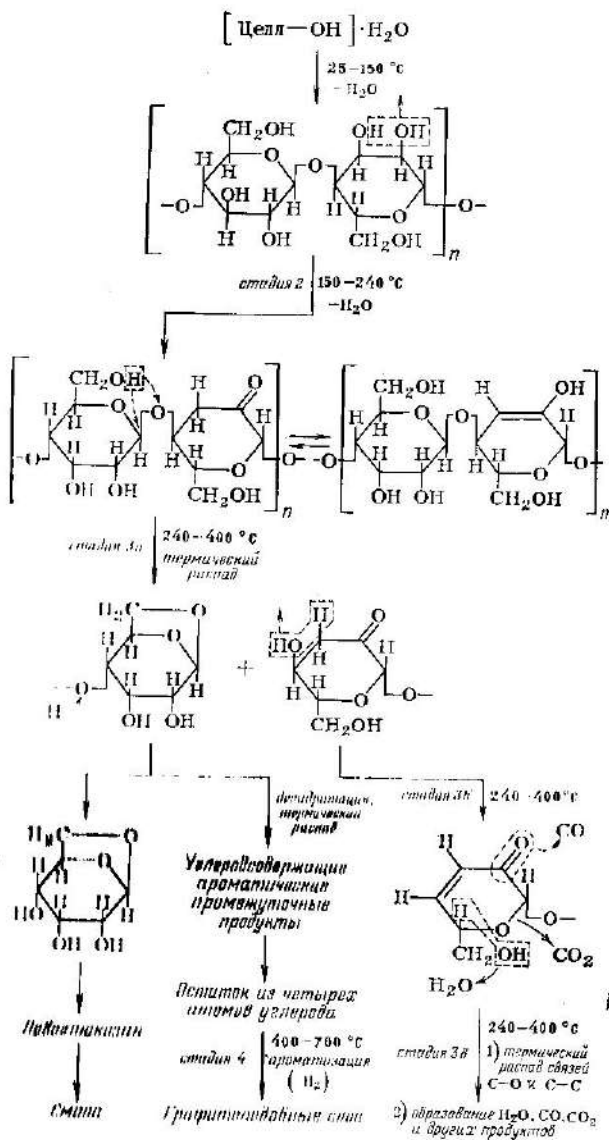


Рис. 9 17. Схема структурных преобразований целлюлозы [9-24].

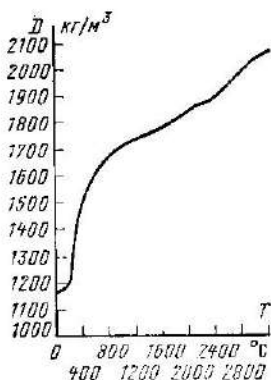


Рис. 9-18. Изменение плотности ПАН-волокна в зависимости от температуры термообработки [9-37].

с увеличением степени ориентации гидратцеллюлозного волокна снижается его усадка по длине при графитации. При нагревании до 2500°C усадка волокна в направлении, перпендикулярном оси волокна, более чем в 4 раза выше по сравнению с изменением размера вдоль оси. Это свидетельствует об образовании уплотняющейся структуры, состоящей из углеродных пачек. Характер изменения плотности ПАН-волокна при нагревании изображен на рис. 9-18. Рост плотности и развитие текстуры обуславливает значительное увеличение теплопроводности вдоль оси волокна [9-40].

Углеродные волокна состоят из фибрилл, которые в зависимости от условий и температуры нагрева имеют размер по большей оси  $L_c$  от 25 до 100 нм и диаметр  $L_c$  от 2 до 5 нм.

Из табл. 9-6 видно, что с ростом температуры размеры кристаллитов увеличиваются. Наибольшие кристаллиты получены при графитации с вытяжкой, при которой отмечается также и рост механических свойств волокна, что связывается с ростом предпочтительной ориентации вдоль оси. Эффективность вытяжки при высокотемпературной обработке волокна наблюдается после 1800—1900°C. Последнее объясняется, как и для других видов углеграфитовых материалов, интенсивным разрывом поперечных связей, препятствующих меж- и внутрифибрилярному скольжению. В результате происходит упорядочение структуры. Очевидно, уже при этих температурах вытяжка волокна способствует росту модуля упругости. Исследования при этом относительного удлинения гидратцеллюлозного волокна в интервалах 900—1700 и 1700—1900°C показали, что оно составляет соответственно 1,5 и 7,6% [9-25]. Основной рост модуля упругости приходится именно на интервал 1700—1900°C. С дальнейшим ростом температуры темп его увеличения снижается.

Высокотемпературная вытяжка снижает разброс механических свойств углеродных волокон при весьма точном соблюдении условий процесса.

димому, за счет продолжающегося упорядочения в углеродных пачках. Из приведенных на рис. 9-16 данных видно, что термо-э. д. с. растет в интервале 1200—2400°C, что свидетельствует о принадлежности углеродного волокна к неграфитирующимся материалам.

Приемлемая схема структурных преобразований ПЦ-волокна, предложенная Р. Бэконом и М. Тангом [9-24], приведена на рис. 9-17. Согласно этой схеме из целлюлозы при пиролизе формируется остаток из четырехатомных углеродных звеньев, образующих анклаги. Расположение этих звеньев генетически закладывает формирование последующей надмолекулярной структуры углеродного волокна, которая возникает выше 400°C. Принудительное вытягивание упомянутых звеньев логически приводит к росту надмолекулярной ориентации углеродных волокон. Вместе

Зависимость рентгеноструктурных параметров и механических свойств углеродных волокон от условий термообработки

Тип волокна	Температура термообработки, °С	Размеры областей когерентного рассеяния, нм		Модуль упругости, ГПа	Предел прочности при растяжении, ГПа
		$L_c$	$L_a$		
Углеродное волокно фирмы „Ролле-Ройс“	1000	1,0	2,0	214	2,02
	1400	1,8	3,5	248	2,53
	2000	3,4	5,4	338	2,13
	2400	4,0	6,2	386	1,93
	2800	6,0	7,0	434	1,25
Углеродное волокно фирмы RAI	2500	4,0	6,0—12,0	420	—
То же с вытяжкой при графитации	2250	20,0	50,0	490	2,30
То же контрольное волокно	2500	5,7	4,6	360	1,75
То же борированное волокно*	3000	8,6	8,9	550	1,75

\* Борированное контрольное волокно.

Г. Купер и Р. Майер [9-26] объясняют эффект повышения прочности при вытяжке ликвидацией дислокаций, которые могли бы быть источником концентрации напряжений. Однако в другой работе [9-25] эта точка зрения оспаривается в связи с чрезвычайно малым

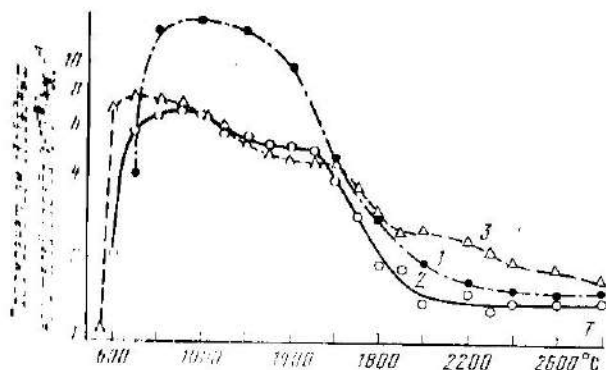


Рис. 9-19. Намагниченность свободных носителей заряда с температурой обработки.

1 — углеродное волокно из ПАИ-волокна; 2 — кокс нефтяной КНПС; 3 — кокс из фенолформальдегидной смолы [9-34].

размером кристаллитов, значительным развитием поперечных связей и азимутально неупорядоченным расположением углеродных слоев. Наиболее вероятным объяснением является, по-видимому, развитие предпочтительной ориентации, способствующее наибольшей прочности вдоль оси волокна.

Теоретический расчет прочности углеродного волокна позволяет считать, что в отсутствие дефектов она может достигать 18% модуля упругости.



Рис. 9-20. Дефекты в углеродных волокнах из ПАН-волокна. Сканирующий электронный микроскоп,  $\times 12\,000$  [9-27].

*a* — поверхностные отложения; *b* — дефекты, связанные с выгоранием включений; *c* — трещины.

Максимальный предел прочности при растяжении ( $\sigma_b$ ) термически обработанных ПАН-волокон достигается при 1250—1500°C. Указанный интервал температур соответствует максимальному значению парамагнетизма свободных носителей заряда (рис. 9-19) [9-34], что, по-видимому, обусловлено наибольшим развитием систем сопряжения. При нагревании в интервале 1500—3000°C  $\sigma_b$  снижается примерно в 2 раза. Этим температурам соответствуют рост размеров пор и уменьшение диаметра волокна, т. е. контактного сечения.

Характерным отличием гидратцеллюлозного волокна от ПАН-волокон является непрерывный рост их прочности с повышением температуры графитации вплоть до начала испарения [9-23]. Это можно объяснить особенностями структуры аморфной части, оказывающей незначительное влияние на изменение модуля упругости. Существуют приемы, которые позволяют получить непрерывный рост прочности ПАН-волокон при температурах выше 1500°C.

Наряду с аморфными участками волокна значительное влияние на прочность оказывают поверхностные и внутренние дефекты, а также посторонние включения. К числу наиболее часто встречаемых дефектов относятся полости, располагающиеся большими размерами вдоль оси волокна. Источником дефектов, формирующихся при вытяжке исходного волокна, могут быть отдельные участки молекулярных цепей. Они видны под электронным микроскопом после специального травления (микрофибриллы, кристаллиты, аморфные области). При изготовлении углеродного волокна также образуется

ряд дефектов, связанных с выгоранием включений и выходом образующихся полостей на поверхность в виде трещин (рис. 9-20). Ликвидация дефектов способствует повышению прочности волокна.

### 9-5. МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

Исследования с помощью сканирующего электронного микроскопа [9-18] показали, что поверхность волокон на основе гидратцеллюлозы отличается более гладким видом по сравнению с волокном на основе ПАН (рис. 9-21, 9-22). Начиная с 2600°C на поверхности волокон начинают наблюдаться продукты гетерогенной графитации (рис. 9-23).

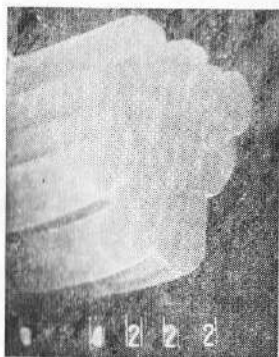


Рис. 9-21. Углеродное волокно на основе гидратцеллюлозы, термообработанное при 900°C. Сканирующий электронный микроскоп,  $\times 17\ 000$  [9-18].



Рис. 9-22. Углеродное волокно на основе ПАН, термообработанное при 300°C. Сканирующий электронный микроскоп,  $\times 17\ 000$  [9-18].

Уменьшение числа или изменение конфигурации дефектов, главным образом на поверхности углеродных волокон, возможно путем химического травления: газового (нагреванием на воздухе при 450°C), жидкого (обработкой в гипохлорите) и электрохимического.

На основании имеющихся данных о положительном влиянии окисления на прочность волокна можно считать, что эта обработка вскрывает дефекты (см. рис. 9-20,б), находящиеся под поверхностным слоем, одновременно удаляя часть из них. Кроме того, на основании наблюдений глубокого окисления углеродных волокон на сканирующем микроскопе можно считать, что преимущественно удаляются участки неорганизованного углерода, принадлежащие прежде всего аморфному полимеру, и поверхностные отложения.

Кислород при малом времени обработки избирательно реагирует с различными участками поверхности. Наиболее реакционными явля-

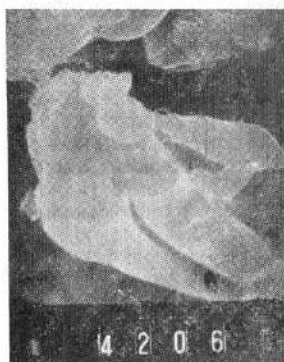


Рис. 9-23. Углеродное волокно на основе гидратцеллюлозы, термообработанное при 2800°C. Сканирующий электронный микроскоп,  $\times 25\ 000$  [9-18].

примерно на 30% без изменения модуля упругости.

При этом уместно обратить внимание на примерно в 3 раза меньший разброс значений модуля по сравнению с пределом прочности при растяжении.

С уменьшением длины волокна и последующим поверхностным травлением удастся переместить максимум кривых распределения прочности и модуля упругости в сторону больших значений и осуществить переход от полимодального распределения этих значений к нормальному. С уменьшением длины волокна вследствие снижения числа дефектов на единицу длины прочность волокна возрастает. Уменьшаются стандартные отклонения в параметрах отдельных волокон и целых партий, производимых по одинаковой технологии.

ются области, в которых базисные плоскости ориентированы под большим углом к поверхности волокна. Продолжительное окисление снижает прочность волокон.

Результаты испытаний показали [9-27], что поверхностная термохимическая обработка волокна вместе с уменьшением количества поверхностных дефектов приводит к росту прочности в 1,5—2 раза (табл. 9-7).

Поверхностная обработка способствует повышению адгезионных свойств волокна. Временное сопротивление углепластика при срезе повышается после окисления на воздухе при 500°C или после обработки в гипохлорите более чем в 2 раза.

Заметное повышение адгезии достигается при покрытии углеродных волокон пиролизическим углеродом [9-28], что объясняется более равномерным покрытием поверхности волокна полимерной матрицей. Покрытие углеродного волокна пиролизическим углеродом при 1300—1400°C повышает его прочность

Таблица 9-7

Прочность при растяжении углеволокон до и после термохимической обработки, ГПа [9-27]

Время обработки, мин	Условия обработки		Время обработки, мин	Условия обработки	
	смесь $\text{HNO}_3$ с $\text{H}_2\text{SO}_4$ в соотношении 3:1; 98°C	Воздух; 600°C		Смесь $\text{HNO}_3$ с $\text{H}_2\text{SO}_4$ в соотношении 3:1; 98°C	Воздух; 600°C
—	1,20	1,20	60	1,63	1,75
10	1,40	1,60	90	1,30	1,47
20	2,00	2,30	120	1,24	1,36
40	1,70	1,90			

Масштабный эффект необходимо постоянно учитывать при рассмотрении других влияющих на прочность факторов.

Наблюдения в сканирующем электронном микроскопе показали поверхностные отложения на волокне, препятствующие, по-видимому, предпочтительной ориентации фрагментов структуры вдоль оси волокна при термообработке. Это вызывает в соответствующих местах концентрацию напряжений. Следовательно, присутствие поверхностных отложений ослабляет структуру волокна. Предотвратить образование отложений можно только при тщательном контроле технологии, и это одно из важных направлений в повышении свойств волокна [9-29].

Важную роль в формировании прочности углеродного волокна играет и химическая чистота исходного материала. Уместно подчеркнуть, что только прочность чувствительна к структурным дефектам. Модуль упругости  $E$  практически не связан с ними. Значительное влияние на  $E$  оказывает диаметр волокна. С уменьшением



Рис. 9-24. Поверхность разрушения борированного углеродного волокна. Сканирующий электронный микроскоп,  $\times 4000$ .

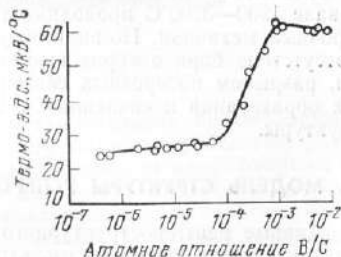


Рис. 9-25. Зависимость термо-э. д. с. графитированного вискозного волокна от содержания бора [9-30].

диаметра от 10 до 6 мкм возможно увеличение модуля более чем в 2 раза за счет роста структурной анизотропии.

Независимость прочности волокна от поверхностного травления указывает на то, что другие дефекты, отличные от поверхностных, определяют прочность. Они могут образоваться вследствие сдвига внутри кристаллитов, вызывающего концентрацию напряжений и в конечном счете образование трещин.

Увеличение предела прочности при сдвиге достигается путем создания твердого раствора бора в углероде, предотвращающего деформацию сдвига в кристаллитах [9-26] и, следовательно, сохраняющего модуль и прочность волокна. Другой вероятный механизм действия бора — ускорение структурной ориентации в волокне, что подтверждается электронно-микроскопическими исследованиями борированных углеродных волокон, показавших повышенную ориентацию по сравнению с неборированными (рис. 9-24).

Количественное влияние бора на структурные изменения в волокне исследовалось по изменению термо-э. д. с. Из приведенных

на рис. 9-25 результатов измерений на графитированных при  $3000^{\circ}\text{C}$  гидратцеллюлозных волоках видно, что при атомном отношении бора к углероду  $10^{-6}$ — $10^{-5}$  наблюдается слабое изменение термо-э. д. с., при  $10^{-5}$ — $10^{-4}$  — ее незначительное повышение, при  $10^{-4}$ — $10^{-3}$  — резкое увеличение и при  $10^{-3}$ — $10^{-2}$  она сохраняет практически постоянное значение.

Легирование бором позволяет регулировать температурный коэффициент электрического сопротивления волокна. При массовой доле бора  $0,25\%$  удается получить независимость электрического сопротивления от температуры в интервале  $0$ — $1000^{\circ}\text{C}$ .

Рентгеноструктурные исследования волокон с различным содержанием бора, термообработанных при  $3000^{\circ}\text{C}$ , показывают, что они имеют близкие размеры областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей и межслоевых расстояний. Следовательно, изменения термо-э. д. с. (рис. 9-25), по-видимому, определяются влиянием активной акцепторной примеси. Последнее приводит к появлению дополнительных связей В—С, упрочняющих волокно и препятствующих разрывам при температурах выше  $1500^{\circ}\text{C}$ .

Имеющиеся данные позволяют сделать вывод о том, что в интервале  $1200$ — $3200^{\circ}\text{C}$  проводимость волокна имеет преимущественно дырочный механизм. По-видимому, рост концентрации дырок связан в отсутствие бора с образованием дефектов структуры при испарении, разрывом поперечных связей внутри отдельных надмолекулярных образований и связанным с этим ростом элементов углеродной структуры.

## 9-6. МОДЕЛЬ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА

Данные рентгеноструктурного анализа углеродного волокна позволили сделать вывод о том, что размеры его кристаллических областей почти одинаковые, поэтому простейшую модель его структуры можно представить в виде ряда тетрагональных кристаллитов, связанных аморфными областями (рис. 9-26) [9-31]. Связь через аморфные участки обеспечивает сохранение эластичности углеродных волокон. Между кристаллитами находятся поры, вытянутые в направлении оси волокна на длину  $20$ — $30$  нм.

Средний диаметр пор у волокон, полученных в интервале  $900$ — $2900^{\circ}\text{C}$ , находится в пределах  $0,6$ — $8,0$  нм.

Резкое увеличение размеров пор наблюдается при  $1900^{\circ}\text{C}$ , что соответствует общим представлениям об их изменениях в углеграфитовых материалах в указанном интервале температур.

Выполненные электронно-микроскопические исследования [9-32] позволили установить вытянутую пластинчатую форму частичек карбонизованного ПАН-волокна с ориентированной фибриллярной структурой (рис. 9-27). Пory диаметром  $6$ — $8$  нм, располагающиеся между фибриллами, имеют форму цилиндрических каналов. При активации в парах воды возникает развитая пористая структура. Размеры цилиндрических микропор, рассчитанные по изо-

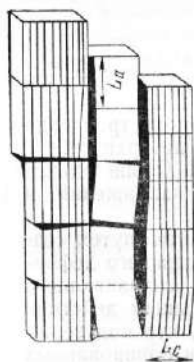


Рис. 9-26. Структурная модель углеродного волокна [9-31].



термам адсорбции, достигают 10 мкм. Они возникают за счет выгорания межфибрилярной неорганизованной фазы с повышенной реакционной способностью. Последующая термообработка выше 2500°C приводит к устранению микропор в углеродных волокнах из ПАН и укрупнению их в волокнах из гидратцеллюлозы.



Рис. 9-27. Электронно-микроскопический снимок углеродного волокна из ПАН.

Дифракционные исследования в темнопольном просвечивающем электронном микроскопе показали, что базисные плоскости, располагающиеся параллельно оси волокна, состоят из микрофибрилл, образующих ленты. В темнопольном микроскопе микрофибриллы проявляются в виде белых линий, параллельных оси волокна. Интенсивность их меняется по длине. Это соответствует волнистой форме микрофибрилл и их взаимному переплетению [9-33].

Отмеченное переплетение микрофибрилл обуславливает при вытяжке волокна область неупругой деформации.

Соответствующая модель структуры углеродного волокна, предложенная Д. Джонсоном и С. Тайсоном [9-41], показана на рис. 9-28. Фибриллы образуют изгибы и пустоты, составляющие около 8% объема. Взаимное переплетение слоев позволяет рассматривать вычисленный по рентгенограмме размер слоя  $L_a$  как показатель его неискривленности [9-38].

Детальное рассмотрение структуры поперечного сечения углеродного волокна позволяет выделить поверхностную оболочку, в которой кристаллиты преимущественно ориентированы вдоль оси волокна, и сердцевину со случайной ориентацией кристаллитов. Особенно четко эти отличия наблюдаются у графитированного ПАН-волокна. Вследствие этого при охлаждении после графитации имеют место различные усадки упомянутых фаз и возникают внутренние напряжения.

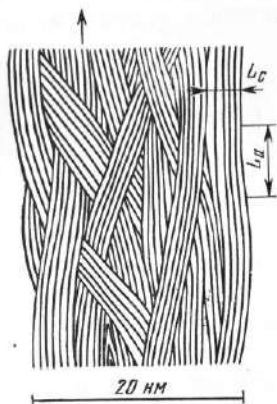


Рис. 9-28. Структурная модель углеродного волокна [9-41].

Несмотря на то что углеродные волокна являются неграфитирующимися, некоторые из них, будучи высокоориентированными, могут показывать на рентгенограмме слабую модуляцию ( $hk$ ) полос, которая говорит о гетерогенных изменениях структуры волокна при нагревании<sup>1</sup>. При микродифракционном исследовании этих волокон появляются характерные кикучи — линии [9-32], свидетельствующие о наличии в структуре высокоупорядоченных микрокристаллитов.

Процессом испарения-конденсации углеродных атомов, сопровождающимся образованием параллельных, но трехмерно неупорядоченных сеток, можно в значительной степени объяснить снижение прочности волокна [9-23]. Вместе с тем было бы неправильным связывать гетерогенную структуру углеродных волокон только с испарением и последующей конденсацией углеродных частичек. Гетерогенность структуры наблюдается при микродифракции ПАН-волокна, обработанного выше 1500°C. Она может быть обусловлена различной исходной ориентацией отдельных фрагментов, а также плавлением выше 326°C центральной части сечения волокна вследствие возникающих в процессе окисления при 220°C экзотермических эффектов. Роль экзотермического нагрева в формировании структуры чрезвычайно велика. В связи с этим необходимы технологические приемы, препятствующие повышению температуры при окислении более чем на 10—20°C [9-35]. Одним из путей представляется такое регулирование окисления, чтобы содержание кислорода в ПАН-волокне было около 4—5%, а также использование сополимеров, в состав которых входят компоненты, снижающие экзотермические эффекты.

Наличие в волокне инородных примесей, в частности железа или никеля, также приводит к трехмерному упорядочению графитированных волокон.

<sup>1</sup> ( $hk$ ) — кристаллографический символ плоскости, определяющий ее положение в пространстве.



## Часть вторая

# ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НА РАЗЛИЧНЫХ СТАДИЯХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

## ГЛАВА ДЕСЯТАЯ

### ПРОКАЛИВАНИЕ

#### 10-1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Поступающий в настоящее время для переработки в углеграфитовые материалы нефтяной кокс, как правило, нуждается в прокаливании в целях получения комплекса свойств, определяющих его поведение при измельчении, взаимодействии со связующим при смешении и гомогенизации, прессовании, спекании и графитации. Требования к прокаленному нефтяному коксу следующие [10-12]:

Пикнометрическая плотность, $\text{кг/м}^3$ . . . . .	2000—2100
Плотность, $\text{кг/м}^3$ . . . . .	1100—1150
Коэффициент упругого расширения, % . . . . .	9
Коэффициент релаксации, % . . . . .	12
Удельное электрическое сопротивление, $\text{мкОм}\cdot\text{м}$ . . . . .	600

Ниже будет показано, что термическая обработка коксов обуславливает формирование структурно чувствительных свойств, определяющих в значительной степени конечные характеристики углеграфитовых изделий.

В прокаливании нуждаются и пековые коксы в тех случаях, когда их коксование ограничивается температурами до  $1000^\circ\text{C}$ .

В печах, предназначенных для прокаливания анодной массы на алюминиевых заводах, проводят тепловую

обработку и смеси нефтяного и пекового коксов. Повышение в последние годы температур коксования пековых коксов до 1300°C и (или) их дополнительная термообработка на коксохимических заводах исключили необходимость в их прокаливании. Перед использованием в производстве они подвергаются только сушке.

Прокаливание нефтяных коксов до последнего времени проводилось главным образом на заводах-изготовителях углеграфитовой продукции. Это экономически не оправдано по следующим причинам [10-1]: а) на эти заводы поступает сырье, содержащее до 30% веществ, не используемых в производстве; б) отсутствие высокотемпературной обработки кокса на нефтеперерабатывающих заводах снижает глубину отбора светлых фракций, лишает возможности включить в технологический цикл производство технического водорода, утилизировать сернистые соединения, находящиеся в нефтяных коксах, а также маловязкие газойли коксования, которые можно использовать как компонент котельного топлива.

В соответствии с этим бесспорной является точка зрения о целесообразности производства нефтеперерабатывающими заводами прокаленных нефтяных коксов.

Нефтяные коксы прокаливаются в электрических кальцинаторах, ретортных печах, обогреваемых газом, и во вращающихся прокалочных печах [10-2]. В настоящее время выданы рекомендации по применению установок для прокаливании порошкообразного кокса в кипящем слое.

Электрические кальцинаторы имеют наиболее долгую историю применения. Общее время прокаливании в этих печах складывается из времени слоевой загрузки и разогрева материала (8—12 ч) и выдержки кокса в печи до выгрузки (24 ч). С увеличением времени выдержки содержание летучих и влаги в коксе снижается. Прокаливание в электрокальцинаторах не обеспечивает получение однородного по свойствам кокса вследствие больших температурных колебаний по высоте и сечению печи. Преимущество электрокальцинаторов по сравнению с ретортными и вращающимися прокалочными печами состоит в возможности достижения более высоких температур нагрева кокса. Вследствие этого в электрокальцинаторах получается кокс с повышенными пикнометрической плотностью и электрической проводимо-

стью. Часть выгружаемого кокса имеет пикнометрическую плотность более  $2150 \text{ кг/м}^3$ , что свидетельствует о его графитации.

При потребности в большом количестве прокаленного кокса основными агрегатами становятся вращающиеся прокалочные печи. Коксы прокаливаются в них при  $1150\text{--}1300^\circ\text{C}$  в течение  $1\text{--}1,5$  ч.

Наиболее однородный кокс получается в ретортных печах (максимальная температура  $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$ , время прокаливания  $24$  ч). Определяющей характеристикой выхода прокаленного кокса во вращающихся прокалочных печах является дисперсность поступающего на обработку кокса. Нижним пределом размера кусков кокса, загружаемых в печь в настоящее время, остается  $25$  мм, что не позволяет прокаливать примерно половину кокса, производимого на установках замедленного коксования [10-23].

#### 10-2. СТРУКТУРНАЯ ПЕРЕСТРОЙКА ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ

В гл. 2 отмечалось, что в исходном виде коксы состоят из отдельных структурных единиц-кристаллитов, представляющих собой пачки азимутально неупорядоченных углеродных слоев, имеющих общую или близкую к общей нормаль. Расстояние между слоями превышает или равно  $0,344$  нм. Такое состояние структуры называется паракристаллическим. Подобные пачки обуславливают появление рентгенографических рефлексов, позволяющих оценить объемы когерентного рассеяния рентгеновских лучей, которые представляют собой статически усредненные размеры кристаллитов в направлении общего перпендикуляра к гексагональным плоскостям ( $L_c$ ) и параллельно им ( $L_a$ ).

Как было установлено [2-1], нагревание нефтяных коксов сопровождается вначале, до  $500\text{--}750^\circ\text{C}$ , ростом  $L_c$ , затем уменьшением этого размера вблизи  $750^\circ\text{C}$  и новым увеличением с дальнейшим повышением температуры. Размер  $L_a$  с нагреванием растет наиболее интенсивно, и рост заканчивается примерно при  $1300^\circ\text{C}$  за счет главным образом процессов ароматической конденсации.

Согласно [10-6] при нагревании антрацита в интервале  $400\text{--}1000^\circ\text{C}$  происходит разрушение его структуры вследствие большого различия в ТК линейного расширения в двух взаимноперпендикулярных направлениях. Этот процесс сопровождается ростом  $L_c$  и пикнометри-

ческой плотности, наиболее ярко проявляющимся до  $1000^{\circ}\text{C}$ , после чего наступает замедление роста этих величин до  $2100^{\circ}\text{C}$ . Выше указанной температуры начинается новый этап структурной перестройки антрацита, приводящей к резкому повышению плотности, связанному с формированием слоистой структуры.

Обнаруживаемое в интервале  $500\text{--}750^{\circ}\text{C}$  уменьшение  $L_c$  связано с бурным газовыделением и формированием при этих температурах поперечных связей, которые приводят к значительным сдвиговым деформациям, диспергирующим вещество кокса.

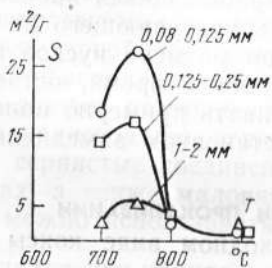


Рис. 10-1. Зависимость удельной поверхности ( $S$ ) порошкового нефтяного кокса от температуры прокаливания (время выдержки 1 ч) и размера частичек [10-1].

тервале  $650\text{--}750^{\circ}\text{C}$  в отсутствие активирующих агентов (рис. 10-1). Допустимо также образование в этих условиях деформированных гексагонов, атомы которых не располагаются в одной плоскости [10-4].

Влияние времени нагревания на структурные изменения углеродистых веществ подтверждается также данными, приведенными в работе В. И. Касаточкина, Э. Ю. Золотаревской и Л. Л. Разумовой [10-5], о зависимости полуширины дифракционной полосы (002) от времени нагревания угля марки К.

Изложенное выше показывает, что с точки зрения структурных изменений нельзя рассматривать процесс прокаливания как монотонный рост размеров плоских сеток и степени их взаимной ориентации. В данном случае явление значительно сложнее и относительный рост размеров кристаллитов и общее упорядочение вещества являются лишь конечным итогом прокаливания, прохо-

По аналогии с результатами, полученными при исследовании деструкции полимеров с системой сопряжения [10-3], можно считать, что главными областями деструкции при прокаливании являются участки, соединяющие кристаллиты и принадлежащие им боковые группы, не сопряженные с основной цепью полисопряжения. Данное обстоятельство подтверждается максимальным развитием удельной поверхности в интер-

дящего через стадии первичного упорядочения, диспергирования и дальнейшего упорядочения.

Из показанного в книге автора [2-1] влияния внешней среды на изменение размеров кристаллитов при нагревании видно, что прокаливание в водороде обуславливает, как правило, более высокие их значения по сравнению с прокаливанием в засыпке. Последнее объясняется отмеченным выше в гл. 7 замедляющим действием водорода на процессы формирования поперечных валентных связей и вследствие этого интенсификацией роста размеров углеродных пачек.

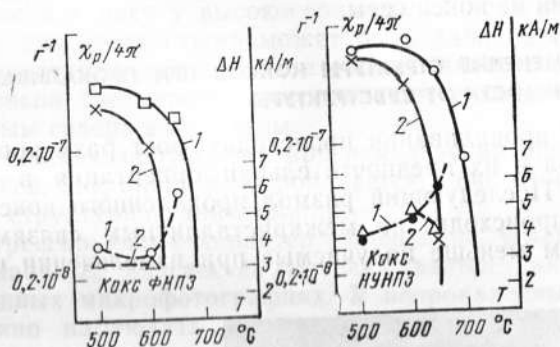


Рис. 10-2. Влияние серы на концентрацию ПМЦ и ширину линии ЭПР поглощения в зависимости от температуры прокаливания. Время прокаливания 4 ч [10-1].

1 — в среде без сероводорода; 2 — с сероводородом. Сплошные линии — концентрация ПМЦ, пунктирные линии — ширина линий ЭПР поглощения.

Наличие в коксе или введение в него до 5—7% серы способствует его трехмерному упорядочению. З. И. Сюняев [10-1] отмечает влияние серы на структурную перестройку кокса выше 700°C. Данное обстоятельство объясняется тем, что сера препятствует образованию парамагнитных центров и соответственно поперечных связей (рис. 10-2). Введение кислорода приводит к обратным результатам вследствие образования мостиковых поперечных связей, которые препятствуют росту кристаллитов. В связи с этим можно предположить также и другой механизм влияния водорода на рост углеродных пачек, заключающийся в связывании кислорода при температурах до 700°C.

Кроме исследований процессов структурной перестройки углеродных веществ методом рентгеноструктурного анализа, был выполнен ряд работ по определению изменения их магнитной восприимчивости в зависимости от температуры нагревания [2-1].

Стабилизация структуры на стадии прокаливания завершается при  $1100^{\circ}\text{C}$ . В связи с этим практически обоснованными температурами прокаливания следует считать интервал  $1100\text{—}1200^{\circ}\text{C}$  для малосернистого и  $1400\text{—}1450^{\circ}\text{C}$  для сернистого коксов. Более высокие температуры в последнем случае вызваны необходимостью удаления из кокса серы.

### 10-3. ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ КОКСОВ ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СУБСТРУКТУРЫ

При прокаливании происходит рост размеров кристаллитов и их предпочтительная ориентация в кусках коксов. Последующий размол прокаленного кокса, очевидно, происходит по межкристаллитным связям. При этом чем меньше получаемые при измельчении частич-



Рис. 10-3. Электронная микрофотография нефтяного кокса, термообработанного при  $2900^{\circ}\text{C}$ ,  $\times 40\ 000$ .

ки, тем они имеют более ярко выраженную структурную анизотропию. При размолу же непрокаленного кокса в связи с отсутствием в нем крупных кристаллитов и предпочтительной ориентации структурная анизотропия резко понижена, а в ряде случаев вообще отсутствует.

На рис. 10-3 показана структура графитированного при  $2900^{\circ}\text{C}$  нефтяного крекингового кокса, полученная на электронном микроскопе. На микрофотографии хорошо видна ориентировка структурных компонентов. Она объясняется перемещениями отдельных частей материа-



ла под действием удаляющегося из кокса газа. Очевидно, структурные компоненты (частички анизотропной мезофазы) располагаются своими широкими плоскостями параллельно направлению удаляющегося газа. В результате формируется текстура в коксе. При прокаливании в водороде, по отмеченным выше причинам, эта ориентация становится более упорядоченной. Косвенным доказательством этого обстоятельства служит более высокая адсорбция пека на частичках кокса, прокаленного в водороде.

Аналогичное объяснение большей адсорбционной способности к пеку у высокосернистых коксов по сравнению с низкосернистыми может быть дано на основании приведенных выше сравнительных данных о большей степени трехмерного упорядочения у коксов с повышенным содержанием серы.

В частичках, полученных при измельчении прокаленного кокса, сохраняется и проявляется даже в большей степени структурная анизотропия.

Прогрессирующий характер ориентации углеродных гексагональных плоскостей прослеживается также на электронных микрофотографиях. У непрокаленных коксов можно наблюдать состояние разориентировки отдельных элементов частиц (субзерен). С ростом температуры прокаливании отношение толщины зерна к его ширине резко падает и достигается почти перпендикулярное съемке расположение пластин зерен с толщиной не более 20—30 нм.

Г. Акамату и Г. Курода [10-13] выполнили микродифракционное исследование коксовых частичек, непрокаленных и прокаленных при 1850°C. На микродифрактограммах образца непрокаленного нефтяного кокса, полученных методом косой съемки под углом, большим 80°, наблюдаются дуги, соответствующие дифракции от плоскостей (11), (10), (002) и (004). Два последних рефлекса располагаются под прямым углом к первым. Таким образом, в микрообъемах уже в непрокаленном состоянии коксы обладают текстурой, определяемой условиями образования и строением мезофазы.

Р. Франклин [10-22] показала, что слоистая структура коксов проявляется уже после достижения температуры коксования 450°C. Наличие рефлексов в форме дужек свидетельствует о том, что ось текстуры (*c*-ось) имеет некоторые колебания относительно нормали к по-

верхности частичек. Прокаливание делает описанную выше картину более четкой.

По мнению С. Мрозовского [10-14], различия в структурных и физических свойствах коксов, полученных по схемам: а) размол-прокалка и б) прокалка-размол, объясняются освобождением во втором случае при размоле внутренних напряжений, которые возникают при прокаливании. Однако экспериментальные доказательства наличия внутренних напряжений в коксах полностью отсутствуют. Наиболее вероятными причинами этих отличий являются описанные выше условия формирования структурной анизотропии.

Выбор размеров частичек прокаливаемых коксов имеет существенное практическое значение, в том числе в связи с разрабатываемыми методами термообработки коксов в кипящем слое. Кроме того, с увеличением размеров прокаливаемых частичек (или кусков) кокса при одинаковых температурах прокаливании снижается пикнометрическая плотность кокса [10-7]. Это означает, что по сечению куска прокаленного кокса получают различные структура и плотность. Очевидно, что внешняя среда при прокаливании, активно влияющая на изменение субструктуры коксов, также вызывает образование неоднородных структур по объему прокаливаемых кусков.

#### **10-4. ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНОГО СОСТАВА И СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ КОКСОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОКАЛИВАНИЯ**

В табл. 10-1 показана зависимость элементарного состава и свойств поверхности нефтяного крекингového кокса от температуры прокаливании. Изменения содержания водорода, серы и азота в коксе определяются главным образом протекающими при прокаливании молекулярными реакциями и химической перестройкой вещества кокса.

Наиболее характерным в изменении элементарного состава коксов является снижение содержания водорода в них при 600—800°C. Этому интервалу соответствуют максимальные скорости газовой выделении из коксов.

Интегральные кривые зависимости выхода летучих от температуры прокаливании нефтяных коксов замедленного коксования (рис. 10-4) мало отличаются между

Таблица 10-1  
Состав и свойства поверхности крекингового кокса в зависимости от температуры прокаливания

Условия прокаливания	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Пикнометрическая плотность, кг/м <sup>3</sup>	Массовая доля, %				pH	Окисляющая способность по К1, г/кг	Адсорбция дека, г/кг
			C	H	S	N			
Сидитовая печь, 500°C	13,05	1420	92,5	2,8	0,60	1,06	7,8	0,08	11,66
То же, 600°C	5,10	1440	91,5	2,5	0,62	1,05	7,9	0,08	10,33
" " 700°C	4,13	1690	91,5	1,8	0,52	0,89	7,8	0,03	12,66
" " 800°C	—	—	94,0	1,4	0,51	0,83	7,6	0,18	12,66
" " 900°C	11,0	1900	96,6	0,8	0,53	0,79	7,9	0,05	12,66
" " 1000°C	—	—	98,0	0,5	0,53	—	7,6	0,14	13,0
" " 1100°C	—	—	97,4	0,4	0,58	—	7,8	0,01	12,49
" " 1200°C	12,0	2080	99,2	0,4	0,49	—	7,3	0,20	12,66
В среде водорода, 550°C	—	—	92,8	3,1	0,54	1,06	8,0	0,01	12,00
То же, 600°C	—	—	93,9	3,0	0,46	1,07	8,1	0,01	12,99
" " 700°C	—	—	93,1	1,7	0,35	0,89	8,0	0,00	13,33
" " 800°C	—	—	97,5	1,3	0,40	0,80	8,3	0,02	12,66
" " 900°C	—	—	97,8	0,6	0,43	0,79	8,6	0,00	12,4
" " 1000°C	—	—	97,8	0,5	0,39	—	8,5	0,02	15,3
" " 1100°C	—	—	98,2	0,2	0,40	—	8,2	0,01	16,0
В среде азота, 1300°C	—	—	99,4	0,2	0,40	—	8,5	0,00	11,66
То же 1400°C	—	—	99,5	0,3	0,39	—	7,6	0,02	13,99
" " 1500°C	—	—	99,5	0,2	0,26	—	7,7	0,07	12,49

собой. С ростом скорости нагрева общий выход летучих снижается. Температуры максимальных сигналов ЭПР и максимумов на дифференциальных кривых газовой выделения совпадают [10-10].

Практически полное завершение выделения летучих наблюдается у нефтяных коксов при 1100—1200°C (табл. 10-2). Для окончания газовой выделения необходима

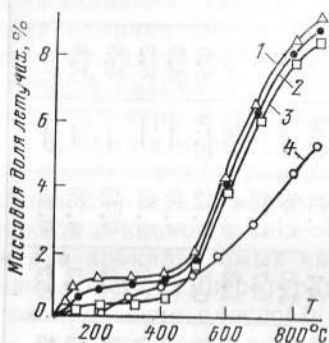


Рис. 10-4. Интегральные кривые зависимости выхода летучих веществ от температуры прокаливания [10-1].

1, 2, 3 — коксы замедленного коксования; 4 — кокс, полученный в кипящем слое.

их окисляющую способность. Указанное обстоятельство объясняется разрушением при реакции с водородом кислородсодержащих комплексов и образованием в результате взаимодействия  $H_2$  и  $CO_2$  небольшого количества соединений типа  $HCOOH$ .

Весьма заметно действие водородной среды на уменьшение содержания серы в коксах. В работе [10-16] было установлено, что количество удаленной серы увеличивается с повышением давления водорода и скорости его протекания через реакционный объем.

Интенсификация обессеривания достигается с ростом парциального давления и других газов в реакторе [10-1]: сернистого ангидрида, азота, углеводородных газов. Оптимальная температура гидрообессеривания кускового и порошкового нефтяных коксов равна 700 и 750°C соответственно.

А. Ф. Красюков [10-17], а также А. Б. Иванов и В. Н. Крылов [10-18] отмечают, что наиболее эффектив-

выдержка при максимальной температуре прокаливания в течение не менее 1 ч.

Оставшийся в коксе после достижения указанных температур водород (около 0,05—0,2%) сохраняется в нем вплоть до графитации, что свидетельствует об образовании в коксе температуростойких высокомолекулярных соединений.

Некоторое влияние на свойства поверхности прокаливаемых коксов оказывает внешняя среда (табл. 10-1). Прокаливание в атмосфере водорода повышает рН поверхности коксов, понижает

## Состав газов, выделяющихся при прокаливании нефтяных коксов

Кокс	Интервал температур прокаливания, °С	Объем газов, см <sup>3</sup> , выделенный из 1 г образца	Массовая доля газов, выделенных из образца, %						
			общего количества	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO		
Исходный	До 600	125,0	1,78	0,00	1,04	0,71	0,74	0,31	0,00
	600—700	60,1	0,86	0,04	0,49	0,29	0,29	0,21	0,04
	700—950	44,8	0,63	0,04	0,35	0,46	0,24	0,17	0,00
	950—1200	46,8	0,96	0,00	0,31	0,21	0,43	0,21	0,22
		276,7	4,23	0,08	2,19	1,67	1,70	0,90	0,26
Прокаленный при 600°С	400—800	60,1	1,16	0,22	0,48	0,63	0,37	0,49	0,09
	800—1200	43,3	0,46	0,03	0,35	0,09	0,08	0,40	0,00
		103,4	1,62	0,25	0,83	0,72	0,45	0,78	0,09
Прокаленный при 700°С	400—800	41,7	1,07	0,34	0,30	0,40	0,13	0,00	0,30
	800—1200	41,2	0,92	0,17	0,29	0,31	0,46	0,39	0,00
		82,9	1,99	0,51	0,59	0,71	0,59	0,39	0,30
Прокаленный при 950°С	400—800	—	—	—	—	—	—	—	—
	800—1200	25,5	0,72	0,06	0,16	0,34	0,23	0,21	0,27
		25,5	0,72	0,06	0,16	0,35	0,23	0,28	0,27
Прокаленный при 1500°С	800—1200	14,3	0,32	0,00	0,04	—	0,28	—	0,00
		14,3	0,32	0,00	0,04	—	0,28	—	0,00

Примечание. В левых колонках приведены данные для пиролизного кокса, в правых—для крекингового.

ным методом обессеривания нефтяного кокса является высокотемпературное прокаливание. Различные формы связи серы с углеродными атомами в коксе обуславливают широкий температурный диапазон удаления серы из кокса. Опытные данные показывают [10-1], что органические соединения серы разлагаются и сера выделяется сразу после начала прокаливания кокса. Сернистые соединения, выделяющиеся выше  $500^{\circ}\text{C}$ , вновь реагируют с углеродными атомами кокса с образованием термостойких серосодержащих соединений (сульфакокса). При этом скорость последних реакций выше, чем реакций выделения летучих, содержащих серу.

Наиболее полное и интенсивное удаление серы из коксов наблюдается при прокаливании выше  $1500^{\circ}\text{C}$ . Кроме температуры, существенное влияние на обессеривание оказывает время выдержки при максимальной температуре прокаливания. При  $1700^{\circ}\text{C}$  содержание серы в высокосернистых коксах становится таким же, как в низкосернистых, а с дальнейшим повышением температуры содержание серы в высокосернистых коксах становится в несколько раз меньше, чем в низкосернистых [10-17]. Выше  $2000^{\circ}\text{C}$  вплоть до графитации кокса более полное удаление серы наблюдается у коксов из высокосернистых нефтяных остатков.

Частичное обессеривание высокосернистого нефтяного кокса было достигнуто при его прокаливании в смеси с карбонатом или с гидроокисью натрия. Наиболее эффективно этот процесс протекает около  $1400^{\circ}\text{C}$ .

#### **10-5. ЛИНЕЙНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ КОКСОВ ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ**

Из приведенных на рис. 10-5 кривых линейных термических изменений нефтяных и пековых коксов видно, что они имеют два перегиба. Первый соответствует температуре получения кокса, второй — температуре максимума усадки вещества ( $1300\text{--}1500^{\circ}\text{C}$ ). Как показано ниже, в этом интервале начинается трехмерное упорядочение кокса. В зависимости от вида кокса, развития поперечных связей в нем изменяются максимальная усадка и соответствующая температура. Чем более способен кокс к трехмерному упорядочению, тем при более низкой температуре наблюдается его максимальная усадка. Способность кокса к переходу выше  $2500^{\circ}\text{C}$  в трехмерно упорядоченное состояние коррелирует с плотностью коксов, достигаемой при прокаливании при

1300°C. Последняя величина находится в связи с объемными изменениями при графитации. Чем она выше, тем больше объемное расширение при графитации по сравнению с объемом кокса, прокаленного при 1300°C [10-17]. Некоторую поправку при этом следует сделать на «разбухание» коксов, связанное с высокотемпературным удалением серы [10-24]. Максимальная скорость усадки соответствует максимуму выделения летучих (550—700°C).

Усадка коксов определяет изменение их пикнометрической плотности. А. Ф. Красюков [10-17] показал, что пропорциональный температуре рост этой плотности наблюдается до 1300°C у малосернистого крекингового, до 1460°C у сернистого и до 1500°C у малосернистого пиролизного коксов.

Д. Пратт [10-15] отмечает прямую связь линейной усадки и способности к трехмерному упорядочению (к графитации) от содержания водорода в коксе (рис. 10-6).

Ч. Мانتель [2-26] рекомендует в связи с высокой степенью корреляции между содержанием водорода и усадкой использовать содержание водорода для оценки качества прокаливания, поскольку, например, у антрацита плотность слабо коррелирует с усадкой, содержание же водорода тесно связано с этой величиной, а также со степенью грехмерного упорядочения и теплотой сгорания [10-6].

Одновременно с ростом пикнометрической плотности в связи с усадкой кокса происходит рост его пористости.

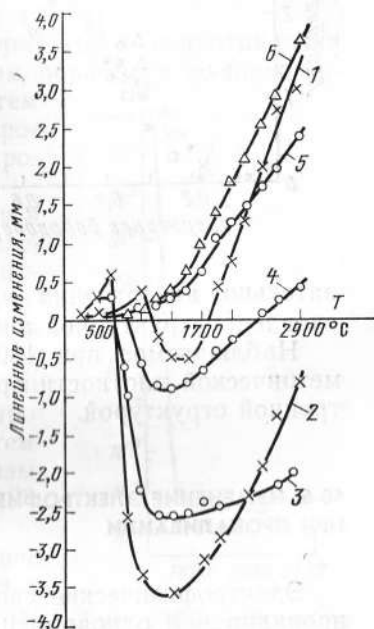


Рис. 10-5. Линейные изменения пекового, нефтяных крекингового и пиролизного коксов при прокаливании.

1 — пековый кокс непрокаленный; 2 — нефтяной крекинговый кокс непрокаленный; 3 — нефтяной пиролизный кокс непрокаленный; 4 — нефтяной крекинговый кокс, прокаленный при 700°C; 5 — нефтяной крекинговый кокс, прокаленный при 950°C; 6 — нефтяной крекинговый кокс, прокаленный при 1200°C [2-1].

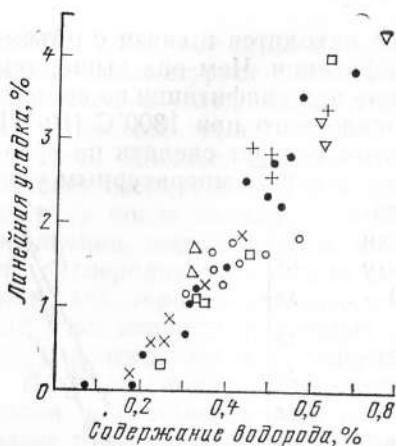


Рис. 10-6. Зависимость усадки от содержания водорода в коксах. Значками обозначены коксы разных марок [10-15].

Он обусловлен наблюдаемой при прокаливании анизотропией усадки. Усадка частиц в направлении наименьшего размера максимальная. В этом направлении наблюдается и максимум ТК линейного расширения. Следова-

тельно, анизотропия усадки при прокаливании обусловлена структурной анизотропией кокса.

Наблюдаемое при 1300—2200°C уменьшение пикнометрической плотности присуще только коксам с анизотропной структурой.

#### 10-6. ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ

Электрофизические свойства коксов изменяются при прокаливании одновременно с их структурой, которая определяет формирование системы сопряженных углеродных связей [10-9].

С ростом размеров углеродных плоскостей электрическая проводимость кокса увеличивается. На рис. 10-7 представлена кривая изменения сопротивления в зависимости от температуры прокаливания. Кривая делится на следующие четыре температурных интервала:

1) 500—700°C — электрическое сопротивление кокса чрезвычайно велико;

2) 700—1200°C — резкое уменьшение электрического сопротивления, особенно интенсивное в интервале 700—900°C, от значений  $10^5$  до 1 Ом·м;

3) 1200—2100°C — практическое отсутствие изменений электрического сопротивления, а в некоторых случаях небольшой его рост, связанный с ростом пористости коксов после удаления главным образом серы;



4) выше  $2100^{\circ}\text{C}$  — новое падение электрического сопротивления с ростом температуры, связанное с графитацией кокса.

Кривая зависимости электрического сопротивления от температуры всегда соответствует кривым роста объемной усадки и статистически усредненных межслоевых расстояний  $\bar{c}/2$  коксов (см. гл. 14).

Характер изменения электрического сопротивления определяется температурой термообработки до прокаливания. Чем ниже последняя, тем более резкое уменьшение сопротивления наблюдается при прокаливании.

Согласно данным К. Арндта и А. Поллака [10-19] сопротивление различных видов антрацитов, нефтяного кокса и древесного угля, прокаленных до  $1200$ — $1250^{\circ}\text{C}$ , имеют весьма близкие значения. Существенное влияние на изменение электрической проводимости при неизменных температурах прокаливания оказывает время обработки [10-20, 10-21].

Температурный коэффициент электрического сопротивления нефтяного кокса весьма резко изменяется с повышением температуры прокаливания. Кривые для коксов, прокаленных до  $1100^{\circ}\text{C}$ , имеют отрицательный температурный коэффициент, а для обработанных при  $2200$ — $3000^{\circ}\text{C}$  — выраженный минимум. С повышением степени графитации крутизна участка с положительным температурным коэффициентом возрастает.

Чрезвычайно характерны изменения с температурой обработки коэффициента Холла и термо-э. д. с. (рис. 10-8).

Кривые изменения электрического сопротивления с температурой графитации соответствуют кривым зависимости  $\bar{c}/2$  от температуры. Так же как и при изменении  $\bar{c}/2$  с температурой и по тем же причинам наименьшее сопротивление получается у коксов, прошедших

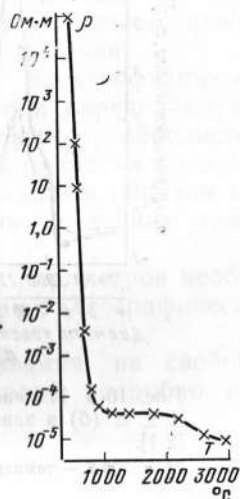


Рис. 10-7. Изменение удельного сопротивления в зависимости от температуры прокаливания.

предварительную термообработку, при более низких температурах.

Как отмечалось, в интервале 1000—3000°C наблюдаются изменения знака проводимости. Они объясняются главным образом различными отношениями концентраций электронов и дырок, связанными: а) с перераспределением электронов между  $\pi$ - и  $\sigma$ -связями вслед-

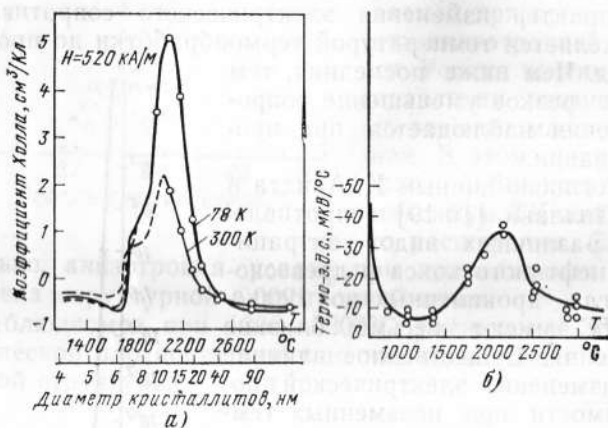


Рис. 10-8. Изменение коэффициента Холла (а) и термо-э. д. с. (б) в зависимости от температуры прокаливания [2-1].

78 и 300 К — температуры измерения.

ствие перескока электрона из  $\pi$ -состояния в  $\sigma$ -состояние б) с изменениями при нагревании концентрации и вида дефектов структуры, часть из которых является акцептором электронов, в) с повышением числа обобществленных электронов по мере кристаллизации вещества и сближением уровня Ферми с нижней границей зоны проводимости.

В зависимости от вида углеграфитовых материалов роль перечисленных факторов может весьма значительно изменяться. Так, графитация коксов из азотсодержащих полимеров приводит к образованию при графитации повышенного числа дефектов и свободных носителей заряда. Первое объясняется тормозящим действием азота на графитацию до 1800°C, а второе — понижением уровня Ферми в присутствии азота.

Изменение коэффициента Холла  $A_T$  в зависимости от времени выдержки при разных температурах графит-

гации в области 1900—2000°C различно [10-8]. Рост положительного коэффициента Холла во время выдержки при 1920°C можно объяснить увеличением концентрации дефектов, захватывающих электроны. Выше 2000°C наступают процессы ликвидации дефектов, в том числе электронных акцепторов.

Существенный вклад в образование дефектов, ответственных за изменение  $A_r$ , вносит скорость охлаждения. По данным [10-11], чем выше температура начала быстрого охлаждения изотропных графитов, тем больше  $A_r$ . Углеродистые материалы повышенной прочности не чувствительны к скорости охлаждения.

Рассмотренные зависимости электрофизических свойств от температуры прокаливания определяются в основном структурными изменениями углеродистого вещества без какого-либо учета влияния акцепторно-донорных примесей. Вместе с тем главным образом при обработке выше 1700—2000°C роль последних также нельзя игнорировать.

При изучении электрофизических параметров необходимо также учитывать их связь с кристаллографической анизотропией.

Влияние температуры прокаливания на свойства спеченных и графитированных изделий подробно рассмотрено в [2-1].

## ГЛАВА ОДИННАДЦАТАЯ

### ПОДГОТОВКА ПРЕСС-МАССЫ И ПРЕСС-ПОРОШКОВ

#### 11-1. ПОДБОР ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА УГЛЕРОДНЫХ ПОРОШКОВ

При производстве углеродистых материалов используются порошки, дисперсность которых находится в диапазоне от 25 мкм до десятых долей микрометра [11-2]. Регулирование размеров частичек коксов и графитов осуществляется подбором режимов их измельчения и классификации. Обычно при изготовлении крупногабаритных материалов применяют порошки, имеющие гранулометрический состав, соответствующий кривым Фулера или Болломея [11-1].

Из приведенных в табл. 11-1 данных следует, что с увеличением диаметра электродов в рецептуре увеличивается содержание фракции с размером частичек более 1,5 мм.

Таблица 11-1

**Гранулометрический состав коксовых порошков, применяемых для электродов [11-3]**

Диаметр электродов, мм	Массовая доля зерен в сухой смеси, %			
	<0,06 мм	0,3—0,6 мм	0,6—1,5 мм	1,5—3 мм
70	80	20	—	—
200	45	15	40	—
300	45	—	30	25
500	45	—	20	35

Применяемые порошки в ряде случаев имеют прерывистый гранулометрический состав, в котором фракции, имеющие средний размер частичек, отсутствуют. Это способствует повышению плотности прессовок. Данное обстоятельство подтверждается и при использовании расчетных методов определения оптимального соотношения между количествами сферических частичек различных размеров для получения максимально плотной укладки. Она достигается при следующих долях шаров четырех радиусов при гексагональной или кубической упаковке [11-20]:

Радиус . . . . .	$r_0$	$r_1$	$r_2$	$r_3$
Доля, % . . . . .	50—75	20—5	2—3	20—25

при соотношениях радиусов шаров:

$$r_1/r_0=0,268; r_2/r_0=0,171; r_3/r_0=0,072.$$

Приведенные расчетные данные нуждаются в существенных поправках в связи с тем, что частички коксов и графитов имеют анизотропную форму и внутреннюю пористость. Вместе с тем количество шаров с промежуточными размерами  $r_1$  и  $r_2$  в упаковке, как видно из приведенных данных, наименьшее.

Плотность упаковки порошков характеризуется насыпной плотностью. Колебания гранулометрического состава порошков оказывают влияние на изменения свойств готовых изделий.

## а) Оценка качества смешения

В первой части этой книги подробно рассматривались зависимости структуры и свойств углеграфитовых материалов от состава. Было показано, сколь существенные различия в структуре и свойствах могут быть получены при использовании различных видов и количеств нефтяных и пековых коксов, натуральных графитов, сажи, связующих веществ.

Очевидно, что методы приготовления смесей упомянутых компонентов оказывают влияние на их распределение в смешиваемом объеме. При смешении могут происходить структурные изменения и взаимодействие между компонентами, некоторые из которых также рассмотрены в первой части книги.

Результат смешения двух и более компонентов зависит от большого числа факторов и оценивается или аналитически, или с помощью статистических законов [11-4]. Аналитически распределение компонентов определяется под микроскопом по числу частичек каждого из них, распределенных на единице длины по линиям различных направлений.

Степень смешения рассчитывается по числу частичек каждого из компонентов в пробе из выражения  $X = \frac{n}{N} \cdot 100\%$ , где  $n$  — число проб, имеющих примерно одинаковый состав;  $N$  — число взятых проб.

Идеальной смесью следует считать такую, в которой наблюдается полностью случайное распределение частичек. Однако это предположение неприемлемо для практических расчетов, поскольку приготовление любой смеси определяется воздействиями случайных (статистических) и постоянно действующих факторов. Так, различные физические свойства компонентов (дисперсность, плотность) обуславливают сегрегацию или размешивание компонентов.

Оценка качества смешения только по химическому составу недостаточна для анализа процессов перемешивания частичек одинакового химического состава, например порошков графита, коксов, сажи, входящих в состав композиций. При оценке распределения смесей лишь по составу не учитывается влияние таких важнейших, случайно действующих факторов, как разброс по

дисперсности отдельных компонентов, агрегация частиц, возникающая при смешении, и др. Кроме того, от приготавливаемых смесей требуется постоянство технологических характеристик, определяющих дальнейшую переработку смесей и их поведение в эксплуатации. Так, в случае смешения композиций для электротехнических материалов к числу таких требований относятся узкие пределы разбросов удельного электрического сопротивления, размеров и свойств поверхности сухих порошков отдельных проб. При смешении сухих порошков со связующими необходимо достигнуть минимальных отклонений от средних значений пластических (или структурно-механических) свойств отдельных проб.

Наиболее полно качество смешения описывает нормальное распределение контролируемых величин. Для количественной оценки качества смешения распределение компонентов и других показателей проб, отобранных из смешиваемых объемов, сравнивается с теоретической частотой распределения тех же показателей по нормальному закону. Расчет ведется по критерию Пирсона  $\chi^2$ :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^k \frac{(\bar{o}_i - e_i)^2}{e_i}, \quad (11-1)$$

где  $k$  — число пар опытных и теоретических частот;  $o_i$  — опытная частота;  $e_i$  — теоретическая частота.

В зависимости от  $\chi^2$  можно сделать заключение о качестве приготовления смеси. Удовлетворительными признаются смеси при значениях  $\chi^2$ , больших 0,3 [11-5].

Исходя из статистического характера смешения, показатель однородности смесей можно вычислить из выражения

$$S = \sqrt{\frac{\sum (p_i - \bar{p})^2}{N - 1}}, \quad (11-2)$$

где  $S$  — выборочное стандартное отклонение;  $p_i$  — концентрация компонента в  $i$ -й пробе;  $\bar{p}$  — выборочное среднее значение доли компонента в смеси;  $N$  — число проб с концентрацией  $p_i$ .

Вычисляемое значение стандартного отклонения зависит от изменчивости показателя смешения и воспроизводимости метода измерения. При их соизмеримости расчетное  $S$  выше фактического показателя однородности.

А. М. Ластовцев [11-6] рекомендует для оценки качества смесей определять коэффициент неоднородности  $v_c$ , %

$$v_c = \frac{100}{p_0} \sqrt{\frac{\sum (p_i - \bar{p})^2 n_i}{N-1}}; \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (11-3)$$

где  $p_i$  — концентрация одного из компонентов в пробах;  $\bar{p}_0$  — концентрация компонента при идеальном распределении;  $n_i$  — число проб с концентрацией  $p_i$ .

По данным работы [11-6] коэффициент неоднородности при смешении в течение 30 мин кокса, сажи, графита и борной кислоты в центробежном смесителе составил 5,5%, что ниже значения, соответствующего хорошему качеству смешения, равного 7,5%. Последнее достигалось уже после 5—10 мин смешения.

В ряде работ вместо стандартного отклонения  $S$  качество смешения оценивается по коэффициенту вариации

$$v = S : \bar{p}_n, \quad (11-4)$$

где среднее гармоническое

$$\bar{p}_n = \frac{1}{\frac{1}{2} \left( \frac{1}{p} + \frac{1}{1-p} \right)}. \quad (11-5)$$

Для оценки изменений стандартного отклонения в процессе смешения может быть использован показатель интенсивности смешения

$$I = S/S_0, \quad (11-6)$$

где  $S_0$  — стандартное отклонение до начала смешения,

$$S_0 = \sqrt{p(1-p)}; \quad (11-7)$$

$p$  и  $(1-p)$  — доли смешиваемых компонентов.

Выражение (11-6) используется для оценки смешения паст.

Отношение  $S/\sigma$ , где  $\sigma$  — предельно достижимое или заданное стандартное отклонение показателей при смешении, является оценкой достигнутого качества смешения по сравнению с заданным.

Статистически более правильно показатель интенсивности смешения может быть описан выражением (11-7)

$$I = 1 - \left( \frac{S}{S_0} \right)^2. \quad (11-8)$$

Выборочное стандартное отклонение  $S$  зависит от количества частичек в пробе [11-8]. Чем меньше объем проб, в которых требуемые свойства колеблются в заданных пределах, тем выше качество смешения.

Минимально допустимое количество частичек в пробе определяется из выражения

$$n_{\text{мин}} = t^2 \sigma^2 / \delta^2, \quad (11-9)$$

где  $t$  — нормированный множитель, определяющий вероятность полученного значения;  $\delta$  — требуемая точность оценки массовой доли компонентов.

В минимальном объеме пробы содержание каждого из компонентов должно быть не меньше заданного.

Минимальное число проб, необходимое для получения достоверных данных о качестве смешения, определяется по формуле

$$n = \frac{t^2 \sigma^2 N}{(N-1) \Delta^2 + t^2 \sigma^2}, \quad (11-10)$$

где  $\sigma$  — среднеквадратичное отклонение показателей;  $\Delta$  — допускаемая точность при определении измеряемого показателя;  $N = V/v$ ;  $V$  — смешиваемый объем и  $v$  — объем отбираемой пробы.

При больших  $N$

$$n = \frac{t^2 \sigma^2}{\Delta^2};$$

$$t = \frac{x - \bar{x}}{\sigma},$$

где  $\bar{x}$  — среднее арифметическое значение содержания компонента;  $x$  — интервал значений содержания компонента, определяемый выбранной степенью надежности.

В условиях подчинения распределения показателей нормальному закону при отклонениях, равных  $1\sigma$  (90% надежности результатов),  $t=1,65$ , при  $2\sigma$  (95% надежности)  $t=2$ , при  $3\sigma$  (99,7% надежности)  $t=3$ .

Приведенное выражение для определения допустимого числа проб имеет силу при использовании их в большом количестве (большой генеральной совокупности).

Ориентировочно необходимое число проб при их малом количестве определяется из выражения

$$N_r = \left( \frac{1-r^2}{r^2} \right) \theta_r + 2 \quad (11-11)$$



или

$$N_{\eta} = \left( \frac{1 - \eta^2}{\eta} \right) (a - 1) \theta_{\eta} + a, \quad (11-12)$$

где  $\theta_r$  и  $\theta_{\eta}$  — показатели достоверности для линейной и криволинейной зависимостей соответственно;  $r$  и  $\eta$  — соответствующие коэффициенты корреляции;  $a$  — число групп по  $x$ .

Минимальное число проб для выполнения статистических расчетов должно быть не менее 40 [11-6].

### б) Кинетика смешения

Исследование кинетики смешения показывает, что  $I$  изменяется по экспоненциальному закону

$$I = 1 - \exp(-ct), \quad (11-13)$$

где  $c$  — константа скорости, зависящая от физических характеристик порошков и конструкции смесительных машин,  $t$  — время.

Если рассматривать смешение, как изменение поверхности соприкосновения компонентов  $S$ , то поверхность, образуемую через некоторое время смешения  $t$ , можно рассчитать по формуле

$$S_t = S_p [1 - \exp(-ct)], \quad (11-14)$$

где  $S_p$  — максимальная поверхность, которая может быть достигнута при смешении.

Выше отмечалось, что в практике смешения компоненты отличаются по плотности, размерам частичек, их конфигурации.

В связи с этим одновременно со смешением происходит размешивание, которое проявляется во времени и может преобладать над смешением после достижения равновесного для данного смесителя состояния. Предельным случаем размешивания представляется рассеив смеси по компонентам, отличающимся по физическим и геометрическим свойствам. По аналогии с рассеивом на ситах [2-46] нагревание при смешении порошков с отличающимися свойствами компонентов должно способствовать размешиванию.

Смешение происходит по следующим механизмам, каждый из которых является основным в зависимости от типа применяемого смесительного агрегата: 1) взаимное перемещение поверхностей внутри смешиваемых

объемов — срезающее смешение; 2) передача группы частичек из одного объема массы в другой — конвекционное смешение; 3) изменение позиций отдельных частичек — диффузионное смешение.

Описанные перемещения смешиваемых объемов сопровождаются также образованием различных завихрений, которые закономерно распределены в смесительных камерах особенно при срезающем смешении.

К смесителям первого типа относятся машины с архимедовой спиралью, шнековые смесители. Смешение по конвекционному механизму происходит в машинах с вращающимися спиралью и лопастями, центробежных, с эксцентриковой осью.

Необходимость использования смесительных машин различных конструкций объясняется естественной технической инерцией в вопросах замены на более прогрессивные конструкции и совокупностью физических различий смешиваемых компонентов, т. е. один вид смесителей не является оптимальным для различных видов смешиваемых порошков.

В качестве иллюстрации этого обстоятельства служат приведенные в табл. 11-2 коэффициенты неоднородности смесей кокс — графит — пек и сажа — пек — борная кислота, полученных в смесителях различных конструкций [11-10].

Таблица 11-2

**Коэффициенты неоднородности смесей, полученных в разных смесителях, %**

Смесь	Тип смесителя				
	Центробежный скоростной	Волчковый центробежный	С планетарной шнековой мешалкой	Барабанный тетраэдрический	Ленточный
Кокс—графит—пек	1,86	1,98	1,47	2,62	4,61
Сажа—пек—борная кислота . . . . .	4,52	4,81	5,62	7,20	9,21

Наиболее эффективное смешение углеграфитовых порошков с жидким связующим достигается в двухлопастных смесителях с зетобразными лопастями. По данным работы [11-11] установившееся состояние электродных масс, т. е. приближение значений стандартного отклонения (5—10%) к асимптоте, наступает примерно после

50 мин смешения. Время смешения электрощеточных композиций, обеспечивающее наименьший разброс в показателях пластичности, не превышает 60 мин [2-46].

Значительное влияние на смешение оказывает равномерность распределения температуры в отдельных объемах смесительной машины. Это объясняется высокой чувствительностью реологических свойств масс к температуре и связью с указанным параметром смачивающей способности связующего. С ростом температуры вальцевания увеличивается пропитываемость связующим пористых углеродных частичек. С последним обстоятельством частично связано снижение количества экстрагируемых веществ в вальцованной массе по сравнению с невальцованной. Оптимальная температура смешения с жидким связующим практически должна примерно в 2 раза превышать температуру размягчения связующего. В отдельных случаях в целях получения при смешении функциональных групп на поверхности порошков и в связующем, а также приготовления пресс-порошка заданного гранулометрического состава, неспособного к комкованию при хранении, возможно еще большее повышение температуры смешения. Сохранение пластичности достигается загрузкой связующего отдельными частями на протяжении всего времени смешения [10-2].

Конструкция смесителей определяет и механизм размешивания, хотя существование этого процесса принципиально оспаривается рядом авторов. Интенсивность размешивания возрастает с увеличением различий в размерах частичек и их плотности.

В [11-7] вводится характеристика — потенциал размешивания  $\varphi$ , определяемый из выражения

$$\frac{dI}{dt} = -B\varphi, \quad (11-15)$$

где  $I$  — степень перемешивания;  $t$  — время перемешивания;  $B$  — коэффициент, определяющий скорость размешивания и зависящий от плотности, распределения частичек по размерам и формы частичек.

Потенциал размешивания зависит от размера частичек и взаимного расположения частичек больших и малых размеров по высоте загрузки смешиваемой композиции.

Изучение механизма размешивания представляется важной практической задачей, которая может позволить

улучшить качество смешения. Общее дифференциальное уравнение процесса смешение-размешивание описывается уравнением [11-7]

$$\frac{dI}{dt} = A(1 - I) - B\varphi, \quad (11-16)$$

где  $A$  — константа, имеющая размерность (время<sup>-1</sup>), зависящая от диаметра и частоты вращения смесителя, среднего диаметра и коэффициента трения частиц смешиваемых компонентов, влажности смеси и ускорения движения частиц при смешении. С уменьшением размеров частиц коэффициент  $A$  увеличивается.

При увеличении в составе смешиваемой графитомедной смеси частиц графита с размерами менее 10 мкм среднеквадратичное отклонение удельного электрического сопротивления уменьшается в 2,6 раза, а коэффициент вариации в 3,3 раза [2-1].

Степень перемешивания зависит от соотношения дисперсностей компонентов  $\Delta d/d_m$ , где  $\Delta d$  — разность между средними значениями размеров частиц двух компонентов,  $d_m$  — средний арифметический размер частиц компонентов. При  $\Delta d/d_m > 1$  степень перемешивания снижается, что связано с упомянутым эффектом размешивания. Время перемешивания соответственно увеличивается с ростом  $\Delta d/d_m$ .

Изменение коэффициента внутреннего трения оказывает наибольшее влияние на процесс и степень смешения при перемещениях объемов путем среза.

Константы  $A$  и  $B$  растут с увеличением частоты вращения рабочего органа смесительной машины. Соответственно возрастают скорости перемешивания и размешивания. В связи с этим достигаемая степень перемешивания  $I$  не зависит в определенных пределах от частоты вращения рабочего органа машины  $\nu$  или, точнее, циркуляции сыпучей массы в смесителе, время же перемешивания с ростом  $\nu$  уменьшается.

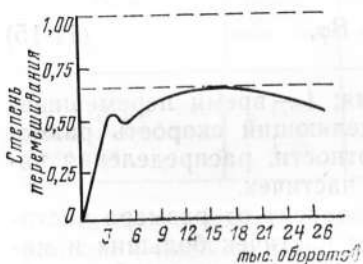


Рис. 11-1. Зависимость степени перемешивания от количества оборотов смесителя [11-5].

Зависимость степени перемешивания от количества оборотов смесителя показана на рис. 11-1 [11-5].

Одним из путей снижения размешивания представляется использование смесителей непрерывного действия.

С увеличением отношения массы компонентов смеси выше, чем 50:1, улучшение качества достигается применением стадийного смешения, при котором в каждой стадии это отношение целесообразно приближать к единице. При больших отношениях рекомендуется [11-13] применение пневматических вихревых смесителей, осуществляющих смешение в кипящем слое.

### в) Непрерывное смешение

Выше отмечалось, что использование смесителей непрерывного действия способствует снижению эффекта «размешивания». В указанных целях применяются планетарно-шнековые машины, у которых рабочий орган — шнек или два шнека кроме вращательного движения вокруг собственной оси, совершают возвратно-поступательное движение. При приготовлении углеродных смесей применяются двухчервячные смесители с взаимно зацепляющимися червяками. Основным механизмом пере­мешивания — сдвиг, возникающий в результате ламинарно-турбулентного движения смешиваемой массы вдоль оси винта.

Шнековые (червячные) смесители используются в производстве анодных масс для алюминиевых ванн, а также для изготовления электрощеточных композиций. Важным условием хорошего смешения в шнековых смесителях является точное непрерывное дозирование компонентов.

В промышленности пластических масс червячные машины непрерывного действия используются для предва-

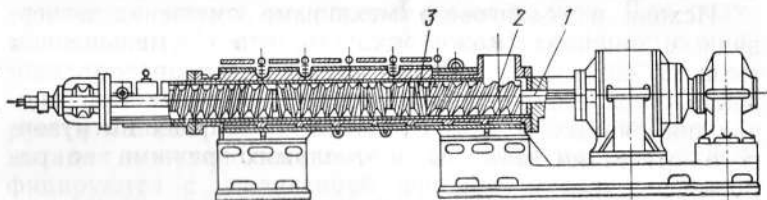


Рис. 11-2. Схема червячной машины для приготовления углеграфитовых смесей для электрощеток.

1 — вал; 2 — питающий червяк; 3 — зональный смеситель.

рительного смешения, дополнительной гомогенизации и пластификации смесей [11-14].

Схема червячной машины показана на рис. 11-2. Шнек состоит из питающего червяка и зональных смесителей (рис. 11-3). Отношение диаметра червяка к его длине берется в пределах 5—10. Зональный смеситель имеет пару параллельно вращающихся червяков с нагнетательными и тормозящими витками. Число нагнетательных витков больше, чем тормозящих, что обеспе-

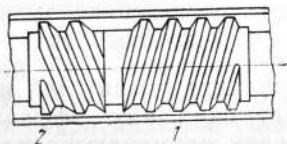


Рис. 11-3. Схема зонального смесителя.

1 — нагнетательные витки; 2 — тормозящие витки.

чивает при их вращении перемещение массы от мест загрузки к выгрузному отверстию определенных профиля и сечения и выдавливание смеси через него.

В процессе движения компоненты смешиваются и разогреваются. Весь рабочий процесс приготовления массы в шнековых смесителях делится на три стадии, проходящие в трех зонах смесителя: I — приготовление сыпучих смесей, II — пластификация смесей и III формирование вязкотекучих смесей.

В зоне I загружаемые порошки, не полностью заполняя полость нарезки винта, смешиваются в основном по механизму среза и подаются в зону II в нагретом состоянии. В зоне II нагретая смесь уплотняется, размягчается и переходит в упругопластическое состояние, структурируемое в зоне III. В ряде случаев для повышения гомогенизации используют агрегаты, состоящие из двух шнековых смесителей, последовательно перерабатывающих смеси.

Исходя из сдвигового механизма смешения в червячных машинах, можно считать, что с уменьшением толщины полос, участвующих в срезе, стандартное отклонение снижается. Толщина срезаемых полос при прочих постоянных условиях зависит от сечения выгрузочного отверстия машины и теплового режима ее работы.

Выходящая из червячных машин смесь формируется в виде свернутых полос (рис. 11-4), текстура которых определяется не только характером движения массы в червячной машине, но и профилем мундштука.

Исследование степени смешения по сечению выдавленной из червячной машины массы показывает [11-15], что наилучшее перемешивание достигается вблизи центра и по краям сечения, наихудшее — на расстоянии, равном приблизительно половине радиуса.

Механохимические изменения, происходящие в червячных машинах, близки по своему характеру к явлениям, имеющим место при вальцевании.

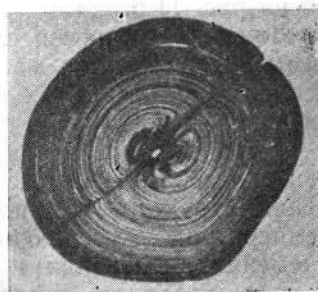


Рис. 11-4. Свернутые полосы смеси, выдавленной из червячной машины [11-15].

#### г) Вальцевание

Смешение компонентов, как отмечалось, сопровождается процессами, оказывающими влияние не только на распределение компонентов и однородность смеси по физическим и химическим свойствам, но и на изменение ее характеристик, определяющих формирование структуры и свойств композиции на последующих стадиях технологической переработки.

Выполненные исследования показали, что существенные механохимические изменения перерабатываемых смесей происходят при вальцевании.

Приготовленная в смесителях масса подается в зазор между валками в виде кусков или порошка. В результате трения и адгезии смесь затягивается между валками, разогревается вследствие внутреннего трения ее слоев и теплом, передаваемым от валков. Для получения массы с требуемыми свойствами необходимо многократное циклическое или непрерывное пропускание ее через вальцы, когда масса разогревается, пластифицируется и подвергается действию срезающих сил. Гомогенизация и механохимические изменения массы интенсифицируются с увеличением фрикции валков — отношения их окружных скоростей от 1:1 до 3:1, наиболее часто применяется отношение 1,05—1,1. Интенсификация указанных выше процессов достигается за счет увеличения числа плоскостей срезов внутри массы. Влияние

фрикции валков на направление течения массы показано на рис. 11-5.

Линейные скорости слоев массы, удаленных от контактной поверхности валков, изменяются по законам, различным для разных поперечных сечений по высоте зазора.

В процессе вальцевания происходят непрерывные изменения реологических свойств смесей за счет: а) изменения структуры, б) роста температуры с увеличением времени вальцевания и изменения градиента температуры по толщине и длине слоя, в) изменения давления

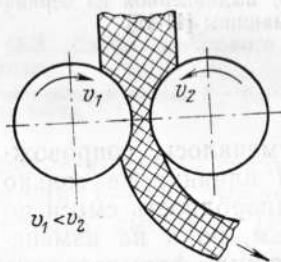


Рис. 11-5. Влияние фрикции валков на направление течения массы.

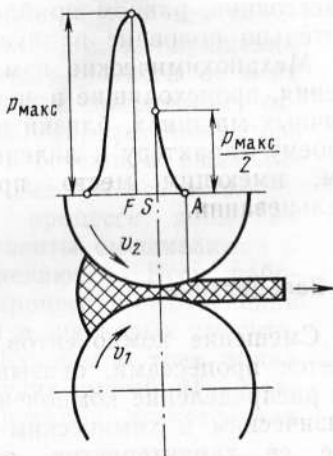


Рис. 11-6. Распределение давления в области захвата вальцуемой массы [11-16].

вследствие упомянутых колебаний свойств массы и прогиба валков, происходящего под действием распорных усилий и с ростом температуры. Для компенсации этого явления на практике осуществляют специальную обработку (бомбировку) валков. Весь процесс вальцевания носит выраженный нестационарный характер.

Экспериментально полученное распределение давления в области захвата вальцуемой массы показано на рис. 11-6. Обозначения  $F$ ,  $S$ ,  $A$  соответствуют точкам сечениям вальцуемой массы на рис. 11-7.

Из показанной на рис. 11-7 схемы движения массы через вальцы видна разница в скоростях перемещения слоев в зависимости от координаты  $x$ . При  $y=0$  скорость может иметь в области захвата нулевое и отри-



цательные значения. Эти области относительного покоя влияют на формирование текстуры вальцуемой массы. На рис. 3-6 показана текстура, образующаяся внутри сажевых агрегатов, состоящих из субагрегатов, имеющих анзодиаметричную форму. Текстура проявляется в предпочтительной направленности сажевых субагрегатов и прослоек связующего.

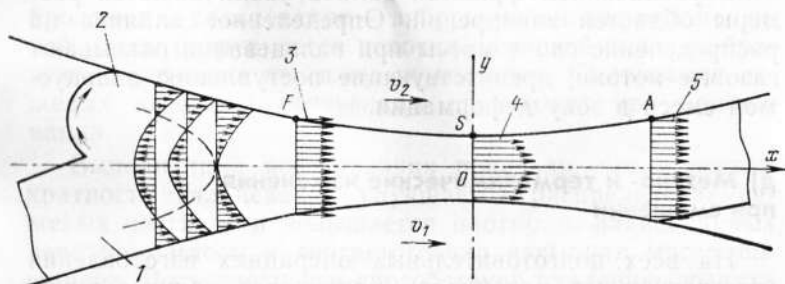


Рис. 11-7. Схема движения массы через вальцы [11-16].

1 — смесь после загрузки; 2 — начало пластификации смеси; 3 — начало течения; 4 — максимальное обжатие; 5 — граница выхода из зоны захвата.

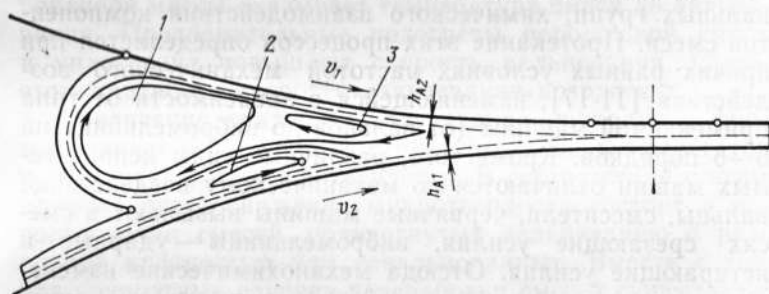


Рис. 11-8. Движение массы при вальцевании [11-16].

1 — завихрение массы после начала пластификации; 2, 3 — завихрения в зоне течения.

Угол захвата массы, т. е. область, в которой имеет место разница в скоростях движения отдельных слоев, зависит от диаметра вальцов, конечной толщины вальцуемой массы, ее температуры и свойств.

Введение в вальцуемую массу красителя в количестве менее 1% позволило [11-16] экспериментально оценить направление движения отдельных потоков массы при вальцевании. На полученной картине движения

массы (рис. 11-8) видны три завихрения в областях до сечения, соответствующего максимальной деформации вальцуемой массы. Следует обратить внимание также на образование слоев толщиной  $h_{A_1}$  и  $h_{A_2}$ , движущихся с линейной скоростью валков, к которым они прилегают. Образование указанных слоев при вальцевании вызывает растягивающие напряжения в вальцуемой массе.

С увеличением трения валков увеличиваются размеры областей завихрений. Определенное влияние на распределение слоев массы при вальцевании оказывают газовые потоки, препятствующие поступлению вальцуемой смеси в зону деформации.

#### **д) Механо- и термохимические изменения при смешении**

На всех подготовительных операциях изготовления углеграфитовых материалов происходят важные химические изменения под действием механических сил. К их числу относятся активирование и иницирование процессов образования свободных радикалов, функциональных групп, химического взаимодействия компонентов смеси. Протекание этих процессов определяется при прочих равных условиях частотой механического воздействия [11-17], изменяющейся в зависимости от типа применяемой машины (от вальцов до вибротельных) на 5—6 порядков. Кроме того, различные виды используемых машин отличаются по механическому воздействию: вальцы, смесители, червячные машины вызывают в смеси срезающие усилия, вибротельные — ударные и истирающие усилия. Отсюда механохимические изменения в машинах ударного действия испытывают хрупкие, а в машинах срезающего действия — упругопластические вещества.

Механокрекинг происходит в условиях, когда энергия межмолекулярных связей выше энергии внутримолекулярных связей. И наоборот, при ослаблении межмолекулярных связей имеет место течение вещества под действием срезающих сил без изменения свойств обрабатываемых смесей. Особую роль при формировании связей играет внешняя среда, о чем упоминалось выше.

Повышение окисляющей активности среды способствует росту пластичности при обработке высокомолекулярных соединений в первую очередь за счет ускорения

их деструкции [11-17]. Так, например, замена кислородной среды азотной снижает эффективность пластификации натурального каучука.

Вместе с тем весьма малые (до 0,1%) примеси кислорода, например в аргоне, способствуют протеканию процессов, наблюдаемых в чистом кислороде.

Как установлено в работе [11-18], в процессе приготовления пресс-порошков по схеме: совместный вибропомол — вальцевание — виброизмельчение вальцованной массы разрушаются цепочки ламповой сажи и образуются агрегаты из сажевых частичек. Смачивание сажевых агрегатов связующим происходит при вальцевании.

Выполненные исследования показали, что с ростом кратности вальцевания улучшается распределение сажевых частичек и повышается плотность вальцованных лепестков массы и соответственно насыпная масса порошков. Рост плотности способствует удалению воздуха из вальцуемой массы. Наиболее ярко выраженные изменения свойств наблюдаются после однократного вальцевания массы. Значительное влияние на свойства вальцованной массы оказывает температура смеси до вальцевания. Предварительные подогревы порошковой смеси и уплотнение повышают скорость вальцевания. С ростом кратности скорость вальцевания возрастает.

Увеличение кратности вальцевания приводит к формированию более четкой структуры сажевых агрегатов и увеличению их микротвердости. В соответствии с этим один из путей снижения микротвердости состоит в использовании смесей, подвергнутых вальцеванию с различной кратностью или невальцованных. Вместе с тем для конкретных случаев переработки смесей существуют максимально допустимые температуры вальцевания, превышение которых, вызывая снижение пластичности пресс-порошка, приводит к росту общей пористости и снижению физико-механических свойств спеченного и графитированного материалов.

Повышение температуры вальцевания интенсифицирует дистилляцию связующего и термоокисление смеси, что приводит к увеличению содержания  $\beta$ -фракции в связующем и сдвигает области максимального газовыделения в сторону более высоких температур. Так же действует и увеличение кратности вальцевания (табл. 11-3).

Таблица 11-3

Влияние кратности вальцевания на температурную область газовыделения и температуру максимального газовыделения [11-19]

Наименование материала	Кратность вальцевания	Температурная область газовыделения, °С	Температура максимального газовыделения, °С
Шихта	0	160—480	310
Вальцованная масса	1	210—450	350
	3	220—460	360
	5	240—460	370

Термомеханические измерения показывают, что с увеличением кратности вальцевания повышается температура максимальной пластичности масс. С повышением температуры вальцевания интервал пластического состояния уменьшается [11-19].

## ГЛАВА ДВЕНАДЦАТАЯ

### ФОРМОВАНИЕ

#### 12-1. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ ФОРМОВАНИЯ

В целях получения материалов с требуемыми формой, размерами, плотностью и физико-механическими свойствами углеродные смеси в виде пресс-порошка или массы подвергаются формованию. Последнее может быть осуществлено: 1) прессованием в пресс-форме, 2) прессованием выдавливанием, 3) вибропрессованием, 4) гидростатическим прессованием, 5) динамическим формованием.

Наиболее распространенными среди перечисленных продолжают оставаться прессование в пресс-форме и выдавливанием. Следует полагать значительное развитие в ближайшем будущем вибропрессования.

Гидростатическое прессование применяется для специальных целей, поскольку для него используется относительно сложное и капризное оборудование.

Динамическое прессование на механических прессах начинает находить применение в производстве электро-

угольных изделий, так как позволяет значительно повысить производительность труда. Формование взрывом пока не вышло за рамки опытных работ.

Общим для всех перечисленных выше методов формования является, как показано М. Ю. Бальшиным [12-1], образование и рост с повышением давления напряженной контактной поверхности между отдельными частичками и конгломератами частичек. Контактное сечение выражается М. Ю. Бальшиным безразмерной величиной  $\alpha$  — отношением площади контактного сечения к площади номинального сечения пористого тела

$$0 \leq \alpha \leq 1.$$

С момента возникновения контактной поверхности, т. е. еще до начала формования, вследствие ее малых размеров происходят пластическая деформация и разрушение до образования контактных участков, часть из которых имеет механические напряжения, близкие к предельным. Давления контактных участков могут описываться статистическими законами распределения.

Прочность контактов в одном пористом теле может отличаться на шесть порядков [12-2]. Кроме геометрической неоднородности существуют различия в свойствах поверхности, связанные с ориентацией находящихся в контакте кристаллов и с наличием входящих в контакты дефектных участков, соизмеримых с площадью контакта.

В условиях формования многокомпонентных углеродных смесей картина распределения напряжений в контактных участках весьма усложнена вследствие существенных различий в критических контактных давлениях углеродных порошков и связующего. При нагревании прессуемых смесей напряжения в контактных участках, занимаемых связующим, приближаются к нулю и очевидно выдавливание при этом основной массы связующего в поры. После снятия давления возможна обратная миграция связующего, что вновь вызывает изменение контактной поверхности.

Действие сил в каждом из указанных выше методов различно [2-1]. Специфическое действие сил при вибропрессовании, обычно совмещаемом с прессованием в пресс-форме, заключается в приведении формируемого материала в состояние, подобное жидкости. В результате этого частицы способны к свободному перемещению, приводящему к заполнению свободного объема

тонкодисперсным порошком при значительно сниженных удельных давлениях.

Метод формования определяет анизотропию структуры, а она оказывает существенное влияние на формирование структуры и свойств при спекании и графитации.

## 12-2. ПРОЦЕССЫ, ПРОИСХОДЯЩИЕ ПРИ УПЛОТНЕНИИ УГЛЕРОДНЫХ ПОРОШКОВ

### а) Уравнение прессования

Согласно К. Терцаги [12-3] пористое тело упруго деформируется обратно пропорционально модулю его объемного сжатия. В соответствии с этим [12-1]

$$p/k = -\varepsilon_v = \text{const}, \quad (12-1)$$

где  $p$  — номинальное давление прессования;  $k$  — модуль объемного сжатия;  $\varepsilon_v$  — объемная упругая деформация пористого тела.

Дальнейшее развитие этого закона приводит к уравнению прессования

$$p = p_k \alpha, \quad (12-2)$$

где  $p_k$  — контактное напряжение;  $\alpha$  — безразмерное контактное критическое сечение.

А. Ф. Куниным и П. Д. Юрченко [12-4] предложено следующее уравнение прессования металлических порошков:

$$K \exp(-cp) = D_{ex} - D, \quad (12-3)$$

где  $p$  — давление прессования;  $D$  — плотность прессовок;  $D_{ex}$  — экстраполированное значение  $D$  при нулевой пористости;  $K$  — начальный коэффициент прессования;  $c$  — коэффициент потери сжимаемости.

Очевидно, что  $K$  и  $c$  находятся в связи с  $\varepsilon_v$  из формулы (12-1). Уравнение (12-3) удовлетворительно описывает уплотнение углеродных пресс-порошков в большом интервале давлений и плотности.

### б) Влияние давления прессования на упругое последствие

Исследование электрического сопротивления порошков в зависимости от давления прессования представляет известный интерес главным образом с точки зрения оценки изменений контактной поверхности порошковой прессовки.

Кривые, показанные на рис. 12-1, позволяют сделать вывод о том, что при снятии давления и его повторном приложении к порошку имеет место хорошо выраженный гистерезис сопротивления [12-13]. Последний связан с необратимыми изменениями контактной поверхности, обусловленными в основном упругим последствием в порошке.

Упругое последствие, характеризуемое линейным расширением прессовок после снятия приложенной нагрузки, является результатом освобождения упругих сил в порошке и упругой деформации прессформ. Упругое последствие определяется видом углеродного порошка, прочностью формуемой прессовки и прилагаемым давлением. Сброс внешнего давления снижает боковое давление. Упругое расширение прессовки возрастает с уменьшением коэффициента внешнего трения и бокового давления. Упругое последствие происходит в течение значительного

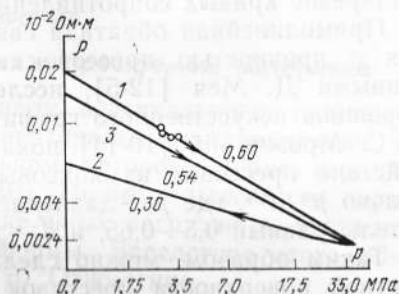


Рис. 12-1. Зависимость сопротивления прокаленного нефтяного кокса от давления прессования [12-13].

1 — первичное сжатие; 2 — снятие давления; 3 — повторное сжатие; 0,30; 0,54; 0,60 — тангенсы углов наклона кривых.

времени после приложения и снятия давления. При снижении скорости прессования или ступенчатом прессовании упругое последствие уменьшается.

Чрезвычайно большое влияние на упругое расширение оказывает фактор кристаллографической анизотропии частиц. А. Ф. Красюков [10-17] показал, что наибольшее упругое последствие (обратное расширение) наблюдается у коксовых порошков из кубовых крекинг-остатков, наименьшее — из малосернистой пиролизной смолы. Данное обстоятельство совпадает с отмечавшимися выше различиями в факторах структурной анизотропии у двух указанных коксов.

Как отмечалось, в зависимости от порядка выполнения операций прокаливания-измельчения, весьма резко изменяется и фактор анизотропии. Порошки, приготов-

ленные по схеме прокаливание — измельчение, имеют фактор анизотропии значительно больший, чем образцы, полученные по схеме измельчение — прокаливание. В результате наблюдается и резко повышенное упругое расширение порошков, полученных по первой схеме. Данное обстоятельство оказывает влияние на гистерезис кривой зависимости электрического сопротивления от давления.

Аналогичные выводы можно сделать и в результате рассмотрения различных углеродных порошков: чем выше их фактор анизотропии, тем более ярко выражен гистерезис кривых сопротивления.

Прямолинейная обратная связь упругого последствия с прочностью прессовок хорошо иллюстрируется данными Д. Мея [12-5], исследовавшего прессование порошков искусственного графита.

С. Мрозовский [10-14] показал, что упругое последствие прессовок из коксовых частичек пропорционально  $p^n/d^{1/4}$ , где  $p$  — давление прессования,  $n$  — показатель, равный 0,5—0,65, и  $d$  — диаметр частичек.

Таким образом, можно сделать вывод о связи контактной поверхности прессовок с упругим последствием.

В свою очередь показатель  $n$  определяется видом углеграфитового материала, так как зависит от его твердости, модуля упругости и химического состояния поверхности углеродных порошков. Особую роль в данном случае играет твердость прессуемых порошков.

Упругое последствие повышается с ростом дисперсности порошков. Его максимум с увеличением размеров прессуемых частичек перемещается в сторону большего давления прессования.

Уместно отметить нежелательность развития в прессуемом материале высокого упругого последствия, являющегося причиной образования расслойных трещин в прессовке. Вместе с тем не всегда большое упругое последствие вызывает появление трещин. Их можно избежать при высокой степени однородности прессовки.

Расширение прессовок после их освобождения из пресс-формы и выдавливания зависит также от количества защемленного в материале воздуха. Об этом свидетельствуют данные М. А. Фриш, А. С. Смирновой и М. Н. Доржиева [12-6], исследовавших влияние вакуумирования массы при прессовании. Было показано,



что прессование в вакууме при остаточном давлении 1,3 кПа снижает расширение прессовок с 0,23 до 0,05% и повышает примерно на 30% механическую прочность. Аналогичные результаты получены после вакуумного прессования выдавливанием. Повышение механической прочности в результате вакуумирования прессуемых масс и связанное с этим снижение расширения прессовок, по-видимому, объясняется повышением равномерности распределения плотности при формовании, а также отсутствием действия заземленного в порах воздуха.

### 12-3. ПРЕССОВАНИЕ В ПРЕСС-ФОРМЕ

#### а) Распределение давления в прессуемом материале

Приложение к материалу вертикального давления вызывает его сжатие в вертикальном направлении и расширение в горизонтальном, которое, однако, ограничено стенками пресс-формы. Поэтому масса или порошок под действием вертикальных нагрузок  $p_n$  начинает давить на стенки пресс-формы. Вследствие этого возникают реактивные силы  $p_r$ . Отношение

$$p_r/p_n = \xi \quad (12-4)$$

называется коэффициентом боковой передачи давления. Оно играет чрезвычайно важную роль в формировании свойств прессовок. Чем больше этот коэффициент, тем выше взаимное заклинивание частичек, тем при меньших давлениях можно получить прессовки требуемой прочности.

Коэффициент боковой передачи давления  $\xi$  следующим образом зависит от плотности [12-7]:

$$\xi = \xi_h \vartheta^m, \quad (12-5)$$

где  $\xi_h$  — коэффициент бокового давления в беспористом теле;  $\vartheta$  — относительная плотность;  $m$  — постоянная больше единицы.

С ростом  $\xi$  изменяется распределение сил при прессовании, увеличивается пластичность материала.

Исследованию распределения сил при прессовании посвящен ряд работ. Г. И. Покровский [12-8] определяет потери давления на трение о стенки пресс-формы из выражения

$$p_d = p_0' \exp\left(-4\zeta f \frac{h}{d}\right), \quad (12-6)$$

где  $p_d$  — среднее по сечению давление на расстоянии  $h$  от плоскости пуансона;  $p_0$  — давление пуансона;  $d$  — диаметр пуансона;  $\zeta$  — коэффициент боковой передачи давления;  $f$  — коэффициент внешнего трения.

По данным К. Торкара [12-7] произведение  $\zeta f$  не зависит от давления, поскольку с ростом  $p_0$  увеличивается боковое давление и соответственно уменьшается коэффициент внешнего трения.

Если считать, что уменьшение давления снижает плотность, то степень однородности плотности по высоте может быть оценена из выражения

$$\frac{p_d}{p_0} = \exp\left(-4\zeta f \frac{h}{d}\right). \quad (12-7)$$

При условии постоянства  $\zeta f$  величина  $p_d/p_0$  определяется отношением  $h/d$ .

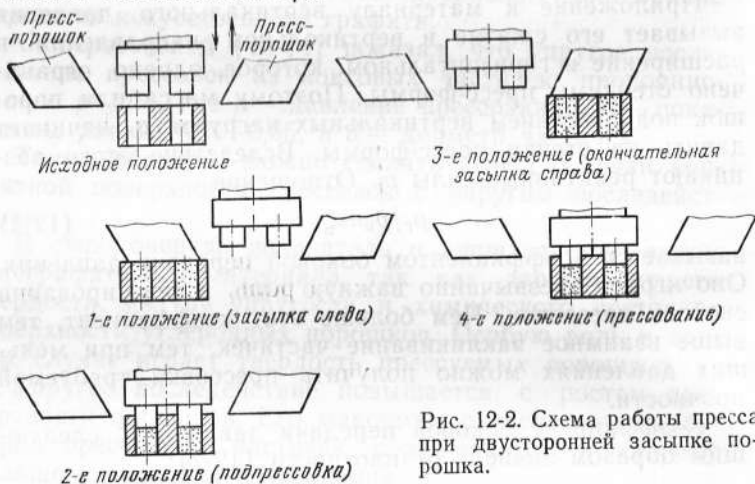


Рис. 12-2. Схема работы пресса при двусторонней засыпке порошка.

Следовательно, одним из путей снижения неоднородности плотности по высоте может быть снижение высоты засыпки  $h$ , что достигается увеличением насыпной плотности пресс-порошка, например, путем его гранулирования. Оно уменьшает угол естественного откоса, что способствует равномерному заполнению пресс-формы и снижению затрат на сверхдавление (см. ниже).

Угол естественного откоса и гранулометрический состав пресс-порошков взаимно связаны. Массы высокой дисперсности, отличающиеся большим углом естественного откоса, обуславливают наибольшие потери давления по высоте прессовки [12-9].

Одним из приемов уменьшения угла естественного откоса пресс-порошка в пресс-форме является применяемая на современных пресс-автоматах двойная засыпка порошка, как это показано на рис. 12-2, а также вакуумное прессование.

Д. Трэйн [12-10] для оценки распределения сил по высоте и сечению прессуемого порошка применил метод манганиновых датчиков. Максимальные давление и плотность наблюдаются в верхних углах сечения прессуемого материала, минимальные — в нижних углах. С увеличением давления прессования указанные различия возрастают.

Применение двустороннего прессования изменяет картину распределения давления и плотности в объеме прессовки (рис. 12-3).

Изменение плотности по высоте и сечению прессуемого прессования изменяет важнейшей причиной возникающих при прессовании и особенно после спекания расслоенных трещин. Это объясняется тем, что отдельные слои, имеющие различные плотности, отличаются по характеру упругого последействия после снятия давления и усадки в процессе спекания.

Коэффициент боковой передачи давления углеродных композиций исследовался автором [2-1]. Было показано, что меньшие потери давления по высоте пресс-формы наблюдаются у масс с большим коэффициентом боковой передачи давления.

## б) Стадии формирования

Описанные стадии характерны для всех упомянутых выше способов.

Давление, передаваемое материалу, затрачивается на: а) относительное перемещение частичек — собственно уплотнение; б) преодоление трения прессуемого порошка о внутренние стенки пресс-инструмента и в) разрушение частичек.

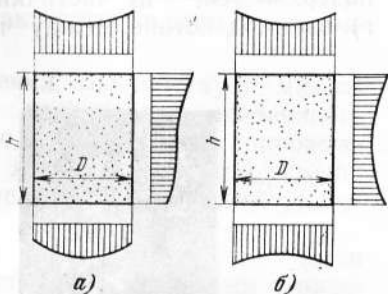


Рис. 12-3. Распределение давления при одностороннем (а) и двустороннем (б) прессовании [12-7].

Увеличение удельного давления прессования (до определенной величины) сопровождается перемещением агломератов и отдельных частичек, которое может быть описано следующим образом [12-12]: а) отдельные частички (их агломераты) сближаются или удаляются, что приводит к увеличению или уменьшению контактной поверхности; б) происходят относительные перемещения частичек, сопровождающиеся смещением контактных поверхностей; в) частички могут разрушаться и г) взаимодействие между частичками приводит в ряде

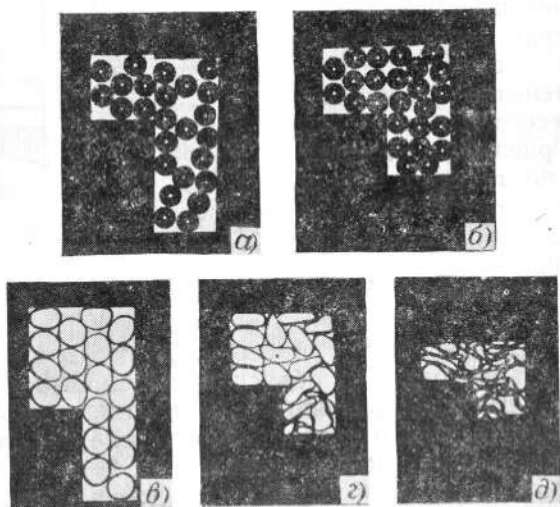


Рис. 12-4. Модель состояния порошка на различных стадиях прессования [12-11].

*а* — после засыпки; *б* — стадия разрушения арок; *в* — дальнейшее уплотнение порошков; *г* — начало деформации частичек; *д* — после окончания прессования.

случаев к их вращению при формовании. Описанные явления происходят и последовательно и одновременно.

Отдельные стадии формования изучались К. Зилигом [12-11] на модели из засыпанных в пресс-форму резиновых шариков (рис. 12-4). После засыпки (*а*) образуются отдельные пустоты — арки, которые исчезают по мере увеличения давления (*б, в*). С дальнейшим ростом нагрузки частички деформируются или разрушаются.

К моменту окончания прессования наблюдается рост контактной поверхности за счет сближения и деформации частичек.

С ростом давления прессования в пористом теле образуются локальные агломераты, отличающиеся по плотности и по всем другим характеристикам.

М. Ю. Бальшиным [12-1] стадии уплотнения металлических порошков оценивались по отношению предела текучести при сжатии к давлению прессования  $\sigma_T/P_0$ . При этом наблюдались характерные стадии прессования:

1. Первая стадия уплотнения соответствует малым давлениям прессования. Ее характерная особенность состоит в том, что нагрузка одних контактов сопровождается местной разгрузкой других контактов, уменьшающей межчастичное трение и способствующей уплотнению.

Граница первой стадии в зависимости от твердости прессуемых порошков соответствует различным значениям отношения  $\Delta\vartheta/P_0$ , где  $\vartheta$  — относительная плотность и  $P_0$  — исходная пористость. Так, для частичек с низкой твердостью (свинец, олово) оно равно 0,06, а для частичек с высокой твердостью (карбид титана) находится в интервале 0,18—0,30.

С увеличением твердости частичек  $\Delta\vartheta/P_0$  продолжает расти и в пределе весь процесс прессования может быть ограничен первой стадией.

2. Вторая стадия уплотнения характеризуется деформацией или разрушением поверхностных слоев частичек и меньшей упругой разгрузкой контактов. В процессе нагружения действию сжимающих напряжений подвергается не вся контактная поверхность, а лишь часть ее. Необратимая деформация происходит по-разному в отдельных частях прессуемого объема.

Конец второй стадии ограничивается прекращением смещения контактов. Это соответствует достижению относительной плотности прессовок в пределах 0,85—0,94. Можно считать, что во второй стадии прессования основная работа уплотнения начинает затрачиваться на преодоление внутривчастичного трения. С увеличением давления внутривчастичное трение вначале возрастает пропорционально росту контактной поверхности и далее уменьшается, так как усиливается хрупкое разрушение частичек.

Экспериментальное подтверждение этому дано в книге автора [12-1] для порошка пиролизного нефтяного кокса.

Как видно из табл. 12-1, в интервале давлений прессования 10—16 МПа отношение  $\tau/\sigma$  (где  $\tau$ —предельное напряжение сдвига;  $\sigma$ —давление прессования) остается примерно постоянным. С дальнейшим повышением  $\sigma$  оно уменьшается вследствие происходящего хрупкого разрушения частичек. Наименьшие значения этого отношения наблюдаются у наиболее крупной фракции порошка. Это объясняется ее наибольшей склонностью к хрупкому разрушению.

Таблица 12-1

Зависимость  $\tau$  и  $\tau/\sigma$  от давления прессования для различных фракций порошка нефтяного пиролизного кокса

$\sigma$ , МПа	$\tau$ , МПа					$\tau/\sigma$				
	Фракции, мм					Фракции, мм				
	-0,042	+0,042- -0,085	+0,085- -0,15	+0,15- -0,3	Смесь фракций	-0,042	+0,042- -0,085	+0,085- -0,15	+0,15- -0,3	Смесь фракций
9,55	2,87	2,78	3,00	2,79	3,18	0,030	0,029	0,031	0,029	0,033
15,90	4,78	4,78	4,45	4,62	4,78	0,030	0,03	0,028	0,029	0,030
22,30	4,48	5,10	5,58	5,58	6,36	0,025	0,027	0,025	0,024	0,029
25,45	5,90	5,58	6,62	4,78	7,65	0,023	0,025	0,026	0,019	0,030
28,60	7,00	4,15	6,85	5,72	8,30	0,024	0,015	0,024	0,020	0,029

При использовании смеси фракций, создающей наиболее плотную упаковку, это отношение сохраняется практически неизменным, поскольку высокая плотность препятствует разрушению частичек.

Формирующееся пористое тело испытывает различное влияние скорости приложения нагрузки на отдельных стадиях прессования. Влияние скорости прессования в первой стадии незначительно, во второй же стадии, в которой происходит хрупкое разрушение, увеличение скорости формирования (в условиях статического приложения нагрузки) вызывает рост упругого последствия.

3. На третьей стадии необратимая деформация теряет локальный характер и происходит во всем объеме пористого тела. Третья стадия в пределе заканчивается после достижения нулевой пористости.

Однако деформация отдельных участков протекает в различных условиях. Это приводит к дальнейшему развитию неравномерного распределения давления в объеме подвергаемого формованию тела.

При прессовании смесей углеродных порошков, компоненты которых образуют отдельные каркасы, деформация пористого тела определяется, по-видимому, наибольшим модулем объемного сжатия одного из каркасов, а при наличии одного каркаса и прерывистого заполнения вторым компонентом — модулем объемного уплотнения каркаса.

В соответствии с этим можно считать, что однородная плотность может быть достигнута только после предельного разрушения структуры, предшествующего формованию.

Одним из путей такого разрушения является виброформование.

Схематическое изменение относительной плотности на различных стадиях прессования показано на рис. 12-5.

Максимальная плотность при прессовании определяется следующими взаимно независимыми факторами: 1) внешним и внутренним трением, 2) упругим последствием после освобождения от давления и 3) способностью к разрушению частичек при прессовании и образованием при этом новых контактных поверхностей. Если частички при формовании измельчаются, то уплотнение с увеличением давления продолжается в связи с появлением дополнительной пористости.

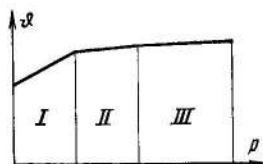


Рис. 12-5. Изменение относительной плотности  $\phi$  в трех стадиях прессования.

#### 12-4. ВИБРОФОРМОВАНИЕ

Сущность виброформования заключается в том, что под действием вибрации силы межчастичного (внутреннего) трения уменьшаются. Зависимость коэффициента межчастичного трения вибрируемой массы от произведения частоты колебаний  $\gamma$  на амплитуду  $A$  показана на рис. 12-6.

При одночастотном прессовании увеличение амплитуды вибрирования приводит к росту уплотнения. Рост  $A$  ограничен условиями, при которых вместо уплотнения начинается разрыхление вибрируемого слоя.

В связи с этим к массе прикладывается внешнее давление, которое значительно меньше давления, прилагаемого при прессовании в пресс-форме [12-14]. Для каждой смеси необходим выбор оптимальных амплитуды и частоты колебаний. Для смесей, многокомпонентных или имеющих прерывистый гранулометрический

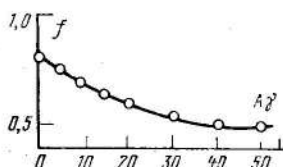
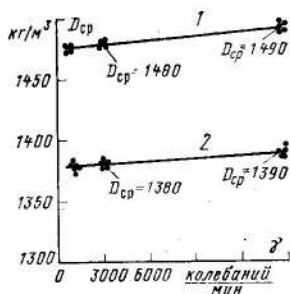


Рис. 12-6. Зависимость коэффициента внутреннего трения вибрируемой массы  $f$  от средней скорости движения частиц  $A\gamma$  [12-9].

состав (использование последнего весьма важно при вибропрессовании) целесообразно применение вибраций с разными частотами, каждая из которых приближалась бы к частоте собственных колебаний соответствующего компонента. Так, при виброуплотнении бетонов [12-15] рекомендуются два режима вибрирования: низкочастотный, эффективно влияющий на перемещение крупнозернистого наполнителя, и высокочастотный, способствующий уплотнению цементного теста и растворной составляющей.

Рис. 12-7. Влияние частоты вибрации при виброформовании на среднюю плотность смесей сажа—высокотемпературный пек (Г. Л. Мазур и Э. К. Волошин-Челпан).

1 и 2 — разные соотношения сажи к пеку.



Для виброизмельченных тонкодисперсных смесей печная сажа — высокотемпературный пек изменение частоты вибрации от 3000 до 15 000 колебаний в минуту (рис. 12-7) не вызвал существенного повышения средней плотности. По данным Г. Л. Мазура и Э. К. Волошина-Челпана виброформование указанных смесей позволяет снизить давление прессования по сравнению с двусторонним прессованием. Эффективность виброфор-



мования возрастает с увеличением высоты образца. Разброс плотности может быть снижен в 3—4 раза.

Виброформование весьма чувствительно к изменениям в составе обрабатываемой массы.

Согласно Р. Лермуту [12-15] объем пор при виброуплотнении

$$\varepsilon_a = \varepsilon_{a0} \exp\left(-\frac{Gp}{\eta} t\right), \quad (12-8)$$

где  $\varepsilon_{a0}$  — начальный объем воздушных пор;  $t$  — время вибрирования;  $p$  — давление на смесь;  $\eta$  — вязкость смеси;  $G$  — постоянная, зависящая от пресс-формы и расстояния рассматриваемой точки от поверхности.

Поскольку вибрационная обработка при формировании способствует уменьшению межчастичного трения, она эффективна только на первой и частично на второй стадиях прессования.

При этом возможно значительное выравнивание плотности в объеме пористого тела и практическая ликвидация упругой деформации частичек. Относительно равномерная плотность при виброформовании порошковых смесей нефтяной кокс — среднетемпературный каменноугольный пек и печная сажа — высокотемпературный каменноугольный пек, по данным Г. Л. Мазура и Э. К. Волошина-Челпана, достигается при условии вибрирования формы, так как при передаче вибрации через пуансон больше всего уплотняются близлежащие к нему слои.

Возможность выравнивания плотности в начальных стадиях прессования позволяет считать целесообразным виброформование перед прессованием в пресс-форме.

## 12-5. ИЗОСТАТИЧЕСКОЕ ФОРМОВАНИЕ

Этот вид прессования основывается на равномерном приложении нагрузки к формируемому телу жидкостью или газом в большинстве случаев через гибкую оболочку. Вариантом изостатического формования является гидростатическое прессование.

Гидростатическое прессование, имевшее распространение в металлокерамике в 20-е годы, за последнее время вновь нашло себе применение для формования крупных заготовок или изделий сложной конфигурации из тугоплавких металлов, керамики [12-9] и углеграфитовых материалов. Гидростатическим способом получены

углеграфитовые заготовки диаметром 520 и длиной 620 мм с изотропными свойствами [12-32].

Для целей гидростатического прессования в большинстве случаев применяется давление до 100 МПа, а в отдельных случаях до 1000 МПа. Отличием гидростатического прессования от формования в пресс-форме является то, что в первом случае материал уплотняется равномерно во всех направлениях в отсутствие внешнего трения.

Повышение плотности может быть описано выражением [12-16]

$$\phi/\phi_0 = \exp(-ap), \quad (12-9)$$

где  $\phi$  и  $\phi_0$  — относительные плотности материала до и после прессования;  $p$  — давление прессования;  $a$  — константа.

Обнаруживаемая все же при гидропрессовании неоднородность объясняется описанным выше арочным эффектом в порошковой засыпке и вследствие этого несколько повышенной уплотняемостью внешних слоев прессуемого материала. Наибольшая неравномерность плотности при гидростатическом прессовании наблюдается у изделий сферической и цилиндрической формы (более высокая плотность у периферии), наименьшая — у изделий прямоугольного сечения.

Кроме более равномерного распределения свойств в прессуемом объеме, гидростатическое прессование позволяет при меньших удельных давлениях получить более высокие плотность и механические характеристики материала.

На рис. 12-8 показана зависимость плотности от давления спрессованного в гидростате и в пресс-форме порошка вольфрама. Из рисунка видно, что для получения одинаковой плотности при применении гидростатического прессования требуются меньшее удельное давление по

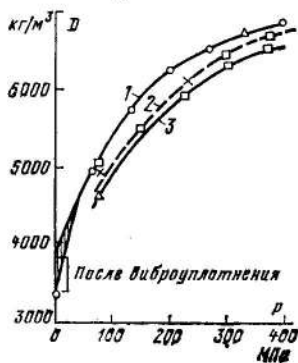


Рис. 12-8. Зависимость плотности прессовок из вольфрамового порошка от давления после формования в пресс-форме и в гидростате [12-17].

1 — изостатическое (без смазки); 2 — в пресс-форме со смазкой; 3 — в пресс-форме без смазки.

сравнению с прессованием в пресс-форме. Его величина изменяется в зависимости от твердости (точнее, пластичности) прессуемых порошков. Чем тверже порошок, тем при более низких давлениях прекращается рост плотности. Смазывающие добавки, несколько снижая механические свойства прессовок, способствуют уплотнению в гидростате.

В наибольшей мере эффективность гидростатического прессования проявляется при формировании тонкодисперсных порошков.

Важнейшей особенностью углеграфитовых материалов, полученных гидростатическим методом, является отсутствие структурной анизотропии, оказывающей значительное снижение структурной анизотропии, оказывающей большое влияние на ряд свойств. Наиболее целесообразно сочетание гидропрессования с гранулированием, впрочем несколько снижающим прочность гидропрессовок.

#### 12-6. ДИНАМИЧЕСКОЕ ФОРМОВАНИЕ

Потребность в росте производительности труда при формировании привели к значительному расширению применения прессования на механических прессах, отличающихся высокими скоростями передачи давления материалу. В отсутствие специальных гидравлических или кривошипных устройств механические прессы создают ударное нагружение, при котором плотность тела определяется сообщенной ему кинетической энергией.

Согласно [12-7] работа динамического прессования

$$A_d = K_D A_p, \quad (12-10)$$

где  $A_p$  — работа прессования при малых скоростях нагружения;  $K_D$  — динамический коэффициент, больший единицы.

При динамическом прессовании пределы прочности и текучести прессуемого материала возрастают, а коэффициенты меж- и внутрочастичного трения уменьшаются. Сопротивление уплотнению также повышается за счет защемленного в порах воздуха. В совокупности это приводит к росту сопротивляемости тела при уплотнении (росту коэффициента  $K_D$ ) в выражении (12-10).

Упругое последствие контактных участков при динамическом прессовании более ярко выражено в связи с тем, что релаксация упругих напряжений не успевает пройти. Это приводит к повышенному хрупкому разру-

шению контактных участков и уменьшению контактного сечения. Вместе с тем развивающиеся мгновенные высокие давления и температура в контактах способствует росту плотности прессовок.

Данное обстоятельство особенно эффективно проявляется при формовании взрывом, когда высокое давление создается за счет энергии взрывчатых веществ. Способ прессования с помощью взрывчатых веществ основывается на горении метательных взрывчатых веществ (порохов) и взрыве и детонации бризантных взрывчатых веществ. При этом в замкнутом объеме создается высокое давление, передаваемое помещаемому в специальные оболочки прессуемому телу через прессующий снаряд или ударной волной через воду.

Опыты [12-18] по прессованию смесей нефтяного пиролизного кокса со среднетемпературным пеком и печной сажи с высокотемпературным пеком с использованием слабобризантных взрывчатых веществ позволили при прессовании в стальной трубке получить образцы с плотностью 1,71 и 1,56 г/см<sup>3</sup> соответственно, практически недостижимой при обычных методах прессования. Использование для прессования ударника, разгоняемого продуктами взрыва бризантных взрывчатых веществ, обеспечивает многократное ступенчатое прессование порошка. Опыты с натуральным графитом без связующего показали, что при этом можно получить материал с относительной плотностью до 98%, чего нельзя достигнуть другими методами прессования.

Наибольшая плотность получена при использовании взрывной ударной подводной волны в стальной трубе [12-18].

Максимальное взрывное давление доходило до 30 ГПа. Снижение плотности с увеличением высоты заготовки не наблюдалось. Наиболее равномерная плотность была получена при прессовании цилиндрических заготовок с внутренним отверстием.

## 12-7. ПРЕССОВАНИЕ ВЫДАВЛИВАНИЕМ

Рассмотренные выше закономерности прессования углеродных смесей в пресс-форме описывают в некоторой степени и прессование выдавливанием, поскольку истечению материала через мундштук, предшествует его уплотнение в контейнере прессы.

Особенности прессования выдавливанием обуславливают другой подход к выбору гранулометрического состава порошка. Так, для достижения одинаковой плотности материала при прессовании в пресс-форме необходимо использовать более крупные порошки, чем при прессовании выдавливанием.

С ростом дисперсности порошков давление истечения увеличивается особенно значительно в определенном интервале размеров частичек.

Характер истечения при выдавливании определяется видом прессуемой массы, температурой процесса, формой и качеством поверхности мундштука и степенью обжатия. С ростом последней увеличивается зона деформации, т. е. область, соответствующая относительному сдвигу слоев. При выдавливании изделий прямоугольного сечения характер течения массы изменяется. Появляются зоны неподвижного состояния вещества, отделенные от движущихся объемов поверхностями скольжения. В этих зонах ориентация частичек остается перпендикулярной оси выдавливания.

Обнаруживаемое при выдавливании опережение периферийных слоев материала центральными является причиной появления растягивающих напряжений в массе, находящейся у выхода из мундштука (И. М. Павлов [12-21]).

Идеальным движением массы через мундштук представляется ее истечение, при котором сдвиговые напряжения захватывают все сечение и отсутствует взаимное скольжение отдельных слоев массы. Условием деформации является предельное разрушение структуры массы при выдавливании, которому должно предшествовать равномерное распределение контактных сечений. Приближенно к этому условию могут, по-видимому, быть следующие виды предварительной обработки массы: а) виброформование, б) вакуумирование, применяемое на некоторых современных электродных прессах.

В процессе выдавливания материала и течения его из контейнера в полость мундштука происходит перемещение частичек относительно своей оси таким образом, что по мере удаления от оси к поверхности мундштука их наибольший размер ориентируется все более параллельно оси мундштука. Переориентация частичек происходит таким образом, что они ориентируются параллельно образующимся при выдавливании поверхностям скольжения [12-19] (рис. 12-9).

Одновременно с этим происходит перераспределение связующего: увеличивается его содержание в направлении к поверхности выдавливаемого образца. Указанные обстоятельства вызывают локальные деформации отдельных объемов.

Предпочтительная ориентация частичек способствует формированию при прессовании кристаллографической текстуры, которая может быть определена по отношению



Рис. 12-9. Модель ориентации частичек в продольном разрезе выдавленного прутка [12-19].

интегральных интенсивностей рентгеновских линий (002) перпендикулярно и параллельно оси выдавливания. С уменьшением диаметра полученного стержня степень предпочтительной ориентации в направлении оси выдавливания возрастает от 1,10 до 1,27 [12-20]. Это связывается не только с перестройкой расположе-

ния частичек при выдавливании, но и с ростом их дисперсности. Известно, что с уменьшением размера частички возрастает ее структурная анизотропия.

Уместно подчеркнуть, что развитие текстуры при формировании в наибольшей степени определяется видом углеродных материалов, из которых изготовлен порошок.

Поворот частичек на определенный угол (до  $90^\circ$ ) при истечении способствует устранению пустот. При прессовании же в пресс-форме на это необходимо затрачивать дополнительное давление. Чрезвычайно полезным для этой цели представляется подготовка массы способами, обеспечивающими смещение срезом, в частности вальцеванием, при котором связующее наиболее равномерно распределяется по поверхности частичек.

Описанные процессы перемещения частичек в мундштуке происходят под действием радиальных сжимающих и осевых растягивающих напряжений.

По выходе из мундштука опережение слоев прекращается. Однако внутренняя часть материала, следующая за вышедшим из полости концом, продолжает перемещаться с большей скоростью и передает ее жесткому концу. В результате и возникают упомянутые растягивающие напряжения, которые обуславливают образо-

вание при выдавливании специфических поверхностных дефектов (трещин), называемых в промышленности «ершами». Они могут быть устранены уменьшением сопротивления истечению и понижением коэффициента трения выдавливаемого материала о стенки мундштука.

Одной из наиболее радикальных мер, способствующих уменьшению коэффициента трения массы о стенки мундштука, является поддержание температуры мундштука примерно на 5—10°C выше температуры массы.

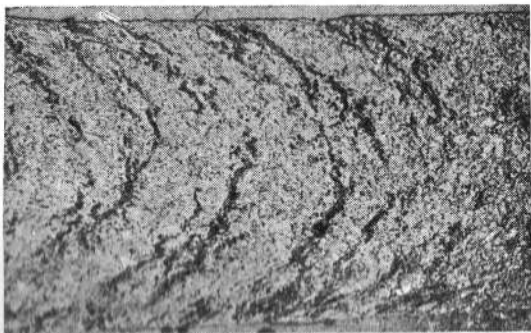


Рис. 12-10. Текстура пор в продольном сечении графитированного материала, спрессованного выдавливанием [12-22].

Несмотря на устранение дефектов на поверхности, характер течения массы, оставаясь в принципе неизменным, вызывает образование характерной текстуры пор (рис. 12-10), расположенных под углом около 45° к направлению выдавливания.

Применяемое на практике предварительное охлаждение массы перед прессованием объясняется необходимостью повышения ее вязкости (предельного напряжения сдвига) в целях уменьшения модуля упругости массы при срезе во избежание появления поверхностных дефектов при выдавливании.

Бездефектное получение стержней при выдавливании углеродных масс [12-23] определяется следующим условием:

$$Q/\varphi d^3G=14,5, \quad (12-11)$$

где  $Q$  — объемная скорость выдавливания;  $\varphi$  — динамическая вязкость массы при температуре выдавливания;

$d$  — диаметр мундштука;  $G$  — модуль упругости при срезе.

Как отмечалось, процессу выдавливания препятствует уплотнение массы в контейнере пресса. При уплотнении вследствие потерь давления на трение о стенки контейнера имеет место неравномерное распределение плотности и напряженного состояния по длине контейнера.

Различия в физическом состоянии проявляются при спекании в неодинаковой усадке слоев. Последнее является одной из причин образования слоистых трещин в электродных изделиях. Важнейшей мерой по устранению этого явления должно явиться выравнивание плотности и напряженного состояния отдельных слоев массы, находящихся в контейнере пресса.

Упомянутая выше текстура пор, расположенных под углом  $45^\circ$  к направлению выдавливания, может, как видно на рис. 12-10, явиться причиной образования концентрических трещин по сечению спрессованного тела. Отдельные объемы прессуемого материала отличаются по своим деформативным свойствам вследствие различной плотности и содержания связующего. Они резко отличаются друг от друга по ориентации частичек. Области, подвергнутые наибольшей деформации, имеют частички, ориентированные под углами до  $90^\circ$  к оси выдавливания, в то время как области, не испытывающие деформации, не изменяют ориентацию частичек при выдавливании [12-24].

С повышением давления подпрессования увеличивается необходимое усилие истечения, зависящее от развития контактной поверхности у выдавливаемых прессовок [12-27]. При выдавливании углеродных композиций необходимо стремиться к максимально возможному снижению давления истечения в связи с неблагоприятными условиями, которые при этом возникают. Это достигается уменьшением сопротивления деформации при изменении конструкции деформирующего инструмента и пластификацией масс. При прессовании выдавливанием применяются смеси со значительно большим содержанием связующего, что объясняется повышенной деформацией прессовки при ее выдавливании.

Как было установлено автором [2-1], пластическое состояние смесей при выдавливании определяется пластифицирующими свойствами связующего, т. е. его



групповым составом, температурой размягчения и поверхностно-активными добавками, вводимыми в композицию. Поддержание в определенных узких пределах реологических характеристик связующего — важное условие бездефектного выдавливания массы.

Уменьшение содержания связующего в пределах, допускающих формование при выдавливании, повышает давление истечения. Оно рассчитывается [12-26] по формуле

$$p = A \exp[-\alpha C], \quad (12-12)$$

где  $p$  — давление истечения;  $C$  — содержание пластификатора;  $A$  и  $\alpha$  — постоянные.

Аналогичное выражение применимо для случая выдавливания массы через шнековый экструдер [11-9]. Минимальный момент кручения винта шнека определяется из выражения

$$M = B \exp(-\beta C),$$

где  $B$  и  $\beta$  — постоянные.

Изменение давления истечения и плотности изделий достигается также соответствующим выбором формы мундштука и степени обжатия материала при выдавливании [12-25].

Связь давления истечения со степенью обжатия удовлетворительно описывается выражением

$$p = A + B \ln K, \quad (12-13)$$

где  $K$  — степень обжатия;  $A$  и  $B$  — постоянные, зависящие от предельного напряжения сдвига массы и конструкции мундштука.

## **12-8. ФОРМОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ПОРОШКОВ БЕЗ СВЯЗУЮЩЕГО**

Формование углеродных порошков без связующего вызывает практический интерес в связи с открывающимися при этом возможностями получения изделий большой плотности (как отмечалось выше, при формовании взрывом получена относительная плотность 98%) и высокоанизотропных.

При формовании порошков натуральных графитов наилучшая прессуемость отмечается у плотнокристал-

лических графитов, наихудшая — у аморфизированных. В отсутствие связующего можно предполагать два типа связей между спрессованными частичками натурального графита: а) ван-дер-ваальсовы связи между графитовыми плоскостями и б) химические связи между активными точками, имеющимися на графитовых плоскостях и на гранях кристаллитов. Как показано ниже, использование различных приемов предварительной обработки углеродных порошков позволяет развить как первый, так и второй тип связей.

Нагревание графитового порошка до прессования заметно снизило предел прочности при сжатии [12-28]. Последнее позволяет считать, что снижение прочности прессовки связано с удалением при термообработке хемосорбированных кислородных комплексов, образующихся при измельчении. Возможно, что удаление кислорода снижает сорбцию графитовыми частичками влаги. Последнее препятствует их уплотнению вследствие увеличения межчастичного трения и, таким образом, ослабляет прессовку.

Окисление графитовых частичек в смеси азотной и серной кислот (в соотношении 1:4) способствует значительному улучшению прессуемости [12-29].

Аналогичные результаты были получены при прессовании порошка искусственного графита [12-5]. Сразу после измельчения порошок был спрессован до высокой плотности ( $1440 \text{ кг/м}^3$ ). Длительная выдержка измельченного порошка на воздухе резко снижает его прессуемость и механическую прочность прессовок. Нагрев измельченного порошка в аргоне выше  $700^\circ\text{C}$  полностью ликвидирует его способность к формованию. Данное обстоятельство также связывается с удалением кислорода, хемосорбированного на призматических гранях кристаллитов.

Удовлетворительная прессуемость достигается только после измельчения частичек до размеров менее 25 мкм, что определяет минимально необходимое для прессования количество активных центров, сорбирующих кислород [12-5].

С другой стороны, механическое и химическое диспергирование натуральных и искусственных графитов способствует повышению прочности прессовок, по-видимому, также и вследствие повышения кристалличности частичек [12-29].

Значительное влияние на прессуемость оказывает форма графитовых частичек [12-30]. Измельчение графитового порошка в вибромельнице в присутствии органических жидкостей с низкой вязкостью позволяет получить лепестковые частички натурального графита с развитой поверхностью базисных плоскостей и высокой олеофильностью. Виброизмельчение при пониженном атмосферном давлении дает частички более гранулярной структуры с развитой поверхностью граней, имеющих полярные свойства.

Как было установлено, олеофильные частички имеют лучшие смазочные свойства, проявляющиеся в высокой межчастичной когезии, которая возникает между базисными плоскостями.

Было показано, что с ростом удельной поверхности олеофильного графита прочность прессовок повышается, а тонкоизмельченный полярный графит гранулярной структуры не прессуется.

Аналогичные результаты были получены на образцах из натурального цейлонского графита. Характерно, что перевод графита в олеофильную форму обусловил при уменьшении плотности с 2150 до 1850 кг/м<sup>3</sup> значительный рост механических свойств: предел прочности при сжатии увеличился с 13,5 до 22,1 МПа и модуль упругости при сжатии с 0,39 до 0,45 МПа.

Такие же результаты наблюдаются и при соответствующих обработках частичек графитированного нефтяного кокса.

Другой путь формирования порошка нефтяного кокса без связующего заключается в его прессовании при температурах выше 1800°C, соответствующих резкому повышению его термопластических свойств [12-31]. Значительное повышение прочности и механических свойств достигнуто при прессовании смеси порошка нефтяного кокса с 8—12% борной кислоты [12-32]. В этом случае достигается плотность около 2000 кг/м<sup>3</sup> и межслоевое расстояние при температуре прессования 2200°C около 0,337 нм. Нагрев может быть осуществлен высокочастотным методом или пропусканием тока через прессуемый порошок.

**СПЕКАНИЕ**

**13-1. СТАДИИ СПЕКАНИЯ**

Под спеканием понимается совокупность процессов, происходящих при нагревании формованных материалов до 1300°C. К наиболее значительным изменениям структуры на этой стадии обработки могут быть отнесены: а) образование кокса связующего; б) формирование химических и физических связей между углеродными частичками и коксом связующего; в) образование агломератов и агрегатов из указанных выше компонентов; г) изменение геометрических размеров и плотности; д) формирование структуры пор и контактной поверхности. В результате происходящих изменений возникают качественно новые механические и электрофизические свойства.

Спекание нельзя считать комплексом процессов, обособленно начинающихся и заканчивающихся. В первую очередь это объясняется тем, что ему предшествуют операции подготовки смесей — смешение, вальцевание, которые проводятся при температурах, соответствующих начальной стадии спекания. С другой стороны, графитация является продолжением спекания. Формирующиеся при спекании элементы структуры во многом определяют кинетику и механизм графитации.

Спекание можно разделить на следующие стадии: 1) размягчение формованных изделий при использовании термопластичных связующих (40—200°C); 2) удаление влаги, углекислого газа, легких масел, адсорбированных углеродными частичками и связующим и частично находящихся с ними в состоянии химической связи (дегидрополиконденсация типа  $\begin{matrix} > \\ > \end{matrix} \text{C—OH} + \text{HOC} \rightarrow$



можно считать окислительную дегидрополиконденсацию [13-1], которая протекает с отщеплением водорода и оказывает большое влияние на последующие пирогенетические процессы и формирование химических связей между углеродными частичками и коксом связующего.

Указанные процессы сопровождаются переходом  $\gamma$ - и  $\beta$ -составляющих органического вещества пека в высокомолекулярные, нерастворимые в толуоле вещества; 3) пирогенетические процессы, состоящие из последовательно-параллельных реакций разложения связующего и синтеза продуктов разложения. Они начинаются ниже  $300^{\circ}\text{C}$  в жидкой фазе, образуют мезофазу, полукоксы ( $450\text{--}500^{\circ}\text{C}$ ) и заканчиваются при  $700\text{--}750^{\circ}\text{C}$  формированием кокса. Указанные процессы носят характер реакций радикальной полимеризации и деполимеризации; 4) удаление посторонних атомов и групп с периферии молекул и общая молекулярная перестройка ( $750\text{--}1300^{\circ}\text{C}$ ), сопровождающиеся выше  $900^{\circ}\text{C}$  уплотнением пористого тела, включая пленки связующего.

### 13-2. О ПРОЦЕССАХ ДЕГИДРОПОЛИКОНДЕНСАЦИИ СВЯЗУЮЩЕГО

Экспериментальные данные [2-1] показывают, что при нагревании до  $300^{\circ}\text{C}$  происходит изменение группового состава связующего, связанное с селективной хе-

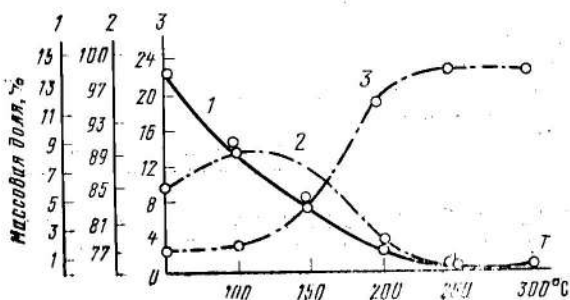


Рис. 13-1. Изменение с температурой содержания фракций в смесях сажи — связующее.

1 —  $\gamma$ -фракция; 2 —  $\beta$ -фракция; 3 —  $\alpha$ -фракция.

мосорбцией на поверхности углеродных частичек  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -фракций. Наиболее резкое изменение группового состава наблюдается при нагревании сажепековых смесей (рис. 13-1). Это связано с повышенной адсорбционной способностью поверхности сажевых частичек по сравнению с другими порошками и соответственно более активным окислительно-восстановительным взаимодействием с функциональными группами связующего.

Дифференциально-термические кривые нагрева смесей порошков прокаленного нефтяного кокса с каменноугольным пеком с температурой размягчения 65—75°C показаны на рис. 13-2. Из рисунка видно образование резко выраженных экзотермических пиков в интервале 270—300°C, отсутствующих или слабо выраженных при нагревании отдельно каменноугольного пека. На кривых указаны температуры, соответствующие их экстремальным значениям в образцах. Появление хорошо выражен-

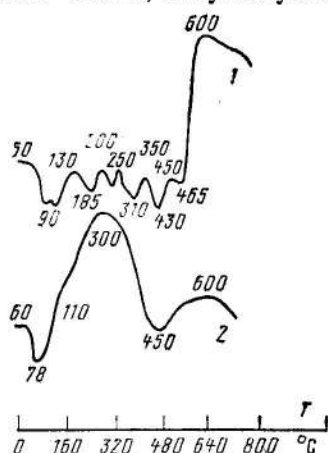


Рис. 13-2. Дифференциально-термические кривые нагрева.

1 — каменноугольный пек; 2 — смесь 30% того же пека с прокаленным коксом [13-2].

нагревании отдельно каменноугольного пека. На кривых указаны температуры, соответствующие их экстремальным значениям в образцах. Появление хорошо выражен-

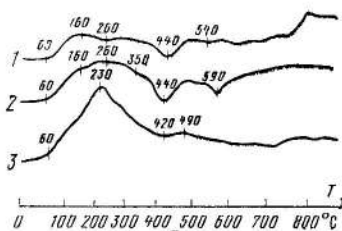


Рис. 13-3. Дифференциально-термические кривые нагрева.

1 — нефтяной крекинговый пек; 2 — смесь 60% нефтяного прокаленного кокса и 40% нефтяного крекингового пека; 3 — смесь 60% печной сажи и 40% нефтяного крекингового пека.

ных экзопиков без заметных изменений массы образцов, наступающих только выше 325°C, можно объяснить формированием химических связей связующего с поверхностью коксовых частичек. При взаимодействии с сажей экзопики смещаются в область более низких температур (рис. 13-3). С ростом экзопика в области рассматриваемых температур связана потеря способности материала к трехмерному упорядочению при графитации и наоборот, с уменьшением экзопика и ростом эндопиков в стадии плавления графитируемость материалов улучшается.

Уменьшение экзопиков и расширение температурного интервала их проявления благоприятно и с точки зрения удержания температуры процесса в заданных пределах. Последнее обеспечивает завершение образования промежуточных продуктов, в том числе мезофазы, обуславливающих графитируемость материала. Эндопик в обла-

сти максимального газовыделения, как правило, выражен слабо для неграфитирующихся материалов.

Применение сажевых частичек обуславливает введение в композицию значительных количеств физически и химически сорбированного на поверхности кислорода, который способствует дегидрополиконденсации в связующем, а также формированию химических и квазихимических связей поверхность порошка — молекула связующего (см. гл. 3). Наиболее активно эти реакции протекают при 200—250°C с образованием в связующем главным образом перекисных соединений. Последующее нагревание приводит к их разложению с образованием остатков, способных к формированию поперечных связей и ускоряющих отверждение связующего.

Автоокисление связующего начинается с компонентов с наибольшим содержанием кислорода [13-3]. Последние являются, по-видимому, основным источником образования мезофазы. Следовательно, кислород, в первую очередь реагируя с ними при термоокислении, приводит к замедлению и в пределе к ликвидации образования мезофазы и отверждению связующего до образования мезофазы.

При содержании кислорода в связующем выше 7% мезофазные превращения полностью подавляются и получается неграфитирующий кокс [13-4, 2-23]. По-видимому, это связано главным образом с отверждением, препятствующим взаимной ориентации молекул.

Введение кислорода значительно уменьшает интервал мезофазного превращения, что проявляется в уменьшении верхнего температурного предела ее существования. Из рис. 13-4 видно, что с ростом времени и температуры окисления (до 460°C) растет микротвердость мезофазы из каменноугольного пека.

Окисление, как отмечалось в гл. 4, может быть источником образования в связующем радикалов, кото-

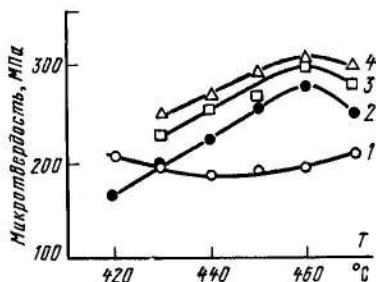
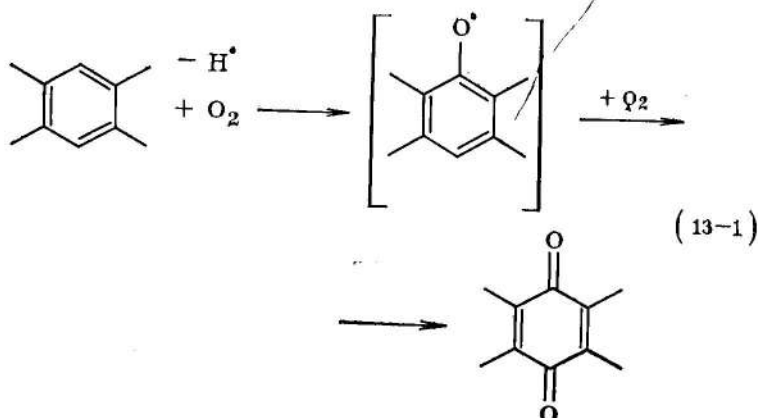


Рис. 13-4. Зависимость микротвердости мезофазы из каменноугольного пека от температуры и времени окисления.

1 — неокисленная; 2 — окисленная в течение 30 мин; 3 — окисленная в течение 60 мин; 4 — окисленная в течение 120 мин.

рые также могут участвовать в реакциях конденсации, приводящих к образованию хинонов и последующему отверждению связующего [13-6]:



Показанные выше реакции так же, как и описанные в гл. 4, способствующие образованию химических связей между поверхностью углеродных частичек и связующим и отверждению формованного тела, ускоряют образование плохо графитирующихся веществ. Особенно это относится к ароматическим хинонам и кетонам, образующимся при окислении каменноугольного пека.

Таким образом, почти все реакции автоокисления связующего, вызывая образование поперечных связей, повышают выход кокса у материала, затрудняя трехмерное упорядочение при графитации [13-7].

Окислительная дегидрополиконденсация ускоряется при введении в смесь борной кислоты. Это хорошо известно технологам, осуществляющим вальцевание саже-пековых смесей с добавками борной кислоты и без нее. В первом случае наблюдается резкое повышение вязкости. Предполагается, что борная кислота диссоциирует при 140°C и ускоряет окислительную конденсацию низкомолекулярных углеводов.

Принудительная окислительная обработка способствует формированию структуры агрегатов (гл. 3) и позволяет повысить плотность и механические свойства материалов [13-9].

Об эффективности окисления материалов на воздухе свидетельствуют данные табл. 13-1.



Таблица 13-1

Влияние времени окисления образцов на воздухе при 250°C на плотность после спекания и графитации

Среда	Время выдержки, ч	Плотность, кг/м <sup>3</sup> , после	
		спекания	графитации
Защитная	5	1580	1680
Воздух	5	1680	1780
"	10	1715	1840

Метод окислительной обработки при 200—250°C широко используется при получении углеродных волокон из ПАН-волокна (гл. 10).

Скорость поглощения кислорода пекококсовыми образцами возрастает до 230—250°C, что соответствует росту прочности материала. Последующее прекращение роста прочности и ее уменьшение объясняются [13-12] переходом процесса из кинетической области в диффузионную, вызывающим, по-видимому, перенасыщение локальных объемов обрабатываемого материала кислородом и их деструкцию. Зональный характер окислительной дегидрополиконденсации может привести к образованию трещин в изделии.

Более эффективные результаты достигаются при применении в первой стадии спекания инфракрасной сушки, особенно при обработке сажепекковых смесей (табл. 13-2).

Термоокислительная обработка материалов, состоящих из углеродных порошков и связующего, производи-

Таблица 13-2

Влияние метода нагрева на плотность спеченных образцов и потерю массы при спекании

Композиция	Плотность, кг/м <sup>3</sup>		Потеря массы, %			
	Нагрев на воздухе	Нагрев ИК-лучами	сблученные образцы			Необлученные образцы после спекания
			после нагрева сблучением ИК-лучами	после спекания	суммарная	
Графит—связующее	1670	1700	1,3	6,1	7,4	9,8
Кокс—связующее	1370	1390	2,75	8,9	11,65	12,32
Сажа—связующее	1240	1270	0,3	6,14	6,44	11,0

лась в интервале 100—300°C на воздухе в течение 6 и 12 ч [13-21]. Из показанных на рис. 13-5 изменений предела прочности при изгибе образцов, спеченных при 950°C, видно, что прочность зависит от времени обработки и максимальная прочность получается при термоокислительной обработке в интервале 150—250°C.

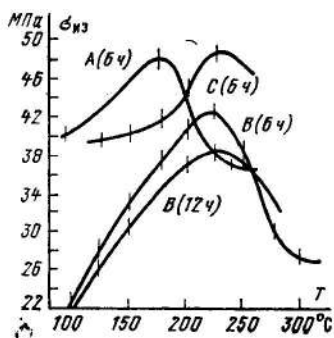


Рис. 13-5. Влияние температуры и времени окисления на предел прочности при изгибе ( $\sigma_{из}$ ) образцов после спекания (в скобках указано время выдержки при температуре окисления) [13-21].

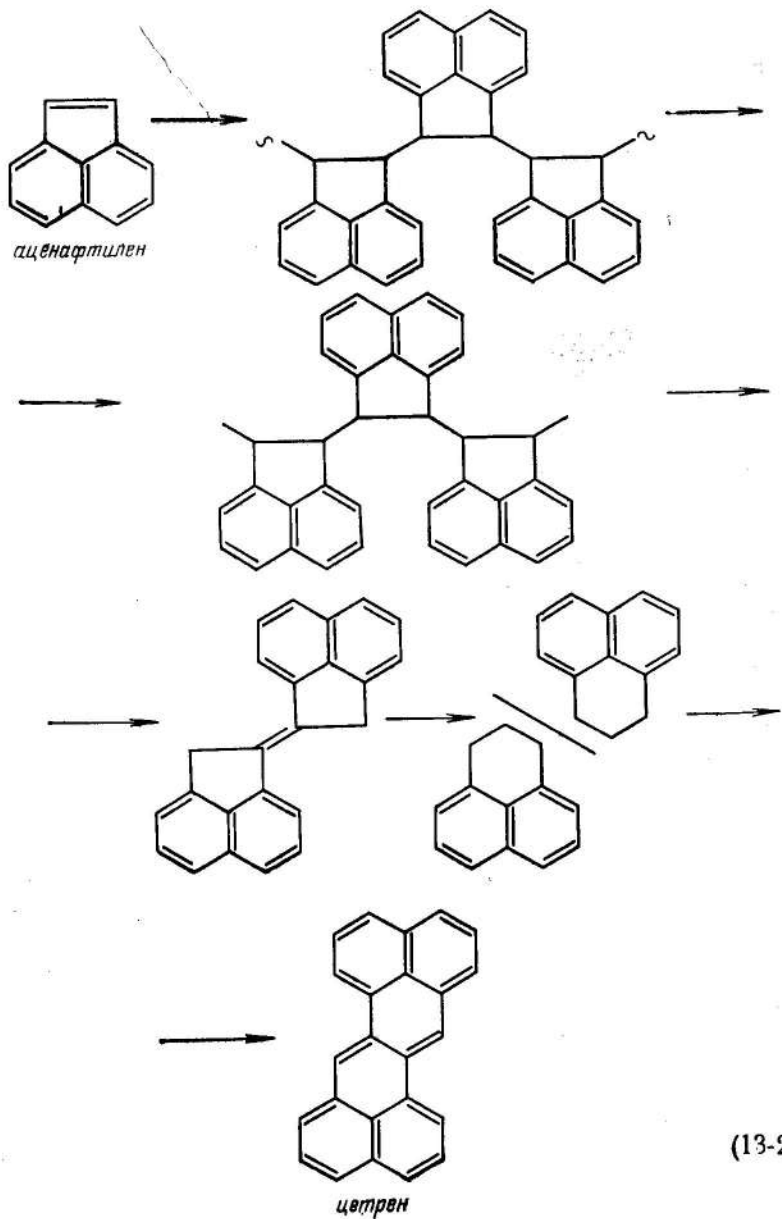
А, В, С — образцы разных смесей углеродных порошков и пека.

### 13-3. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ОБРАЗОВАНИИ МЕЗОФАЗЫ В СВЯЗУЮЩЕМ ПРИ СПЕКАНИИ

Образование мезофазы рассматривалось в этой книге при описании свойств коксов, связующего, смесей связующего с сажей. Выше отмечено сдерживающее влияние термоокислительной обработки на образование мезофазы.

Образование мезофазы происходит в результате последовательного продолжения реакций термической дегидрополиконденсации. Одновременно с этим образованию мезофазы предшествуют процессы термической деполимеризации выше 350°C, как это имеет место при образовании мезофазы из аценафтилена выше 405°C [13-10]. Карбонизация аценафтилена через деполимеризацию проходит с образованием промежуточных перинафтиленового или диметилперинафтиленового радикалов [13-11].

Если промежуточные свободные радикалы имеют плоскую конфигурацию, то они конденсируются в большие ароматические структуры с потерей водорода, которые при графитации дают трехмерноупорядоченный графит. Нарушение компланарности коксовых пленок связанное со свойствами поверхности углеродных порошков, толщиной пленки связующего, влиянием гетероатомов, препятствует образованию мезофазы.



Как отмечалось выше, пеки состоят из полиядерных углеводородов и азот- и кислородсодержащих соединений. Анализы спектров протонного магнитного резонанса растворимых фракций, питающих мезофазу, показывают, что свыше 90% протонов связано с ароматическим кольцом. Повышенная по сравнению с пеком плотность мезофазы свидетельствует о том, что мезофаза является продуктом конденсации молекул.

В интервале 400—450°C, т. е. до завершения образования мезофазы, концентрация свободных радикалов, ширина линии ЭПР поглощения и время спин-решеточной релаксации сохраняются неизменными при значительном изменении этих характеристик до начала и после завершения образования мезофазы [10-10, 13-4, 13-15]. Анализ опытных данных показывает, что образование мезофазы включает в себя процессы роста размеров углеродных сеток, их взаимного упорядочения и возникновение делокализованных спицентров. Окончание затвердевания можно считать завершением образования полуккокса.

#### **13-4. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПИРОГЕНЕТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ СПЕКАНИИ**

Последовательно-параллельные реакции разложения и синтеза продуктов разложения определяются температурой, временем, скоростью нагревания, временем выдержки при соответствующей температуре и давлением газа. Наиболее важное влияние на образование кокса оказывают реакции при температурах ниже 700°C.

Выполненные термодинамические расчеты [13-6] позволили установить следующие основные стадии пирогенетических превращений углеводородов, в полной мере относящиеся к спеканию: а) реакции разложения (400—700°C) — крекинг неароматических углеводородов до молекул меньших размеров, дегидрогенизация; б) реакции синтеза (800—900°C) — циклизация осколков с образованием ароматики, реакции конденсации ароматики с образованием полициклических ароматических систем.

Значительное влияние на выход кокса оказывает вид применяемого связующего. С ростом температуры размягчения и плотности связующего увеличивается выход кокса и повышается температура максимума газовой выделення. Последнее обстоятельство связано с увеличенным

содержанием в связующем карбоидов, максимальное термическое разложение которых происходит только выше  $550^{\circ}\text{C}$ .

### а) Внешняя среда

В условиях работы любого печного агрегата состав внешней среды меняется в зависимости от температуры спекания, состава изделий, режима обжига, вида используемой засыпки, условий утилизации продуктов разложения. По данным термогравиметрического анализа при нагревании до  $400^{\circ}\text{C}$  пека с температурой размягчения  $55^{\circ}\text{C}$  в открытом и закрытом тиглях потеря массы снижается в последнем случае (рис. 13-6).

Большое влияние на формирование структуры кокса связующего оказывает состав внешней среды. Показанное ниже отрицательное влияние парогазовой среды на плотность образующегося кокса связано с низким содержанием водорода в газовой фазе. Рост давления водорода способствует конденсации ароматических и образованию полициклических систем, замедляет разложение углеводов.

Изделия для спекания загружают в тигли, кессоны или кассеты обжиговых печей и пересыпают засыпкой.

Роль угольной засыпки сводится к защите изделий от окисления и коробления, а также регулированию теплопередачи. Установлено, что деформация в отсутствие засыпки не наблюдается у изделий, полученных прессованием в пресс-форме или выдавливанием, но с малыми размерами поперечного сечения, например у угольных электродов для гальванических элементов.

Засыпка частично адсорбирует выделяющиеся из спекаемого материала газы. С ростом сорбционной активности засыпки растет количество поглощаемых ею газов, увеличивается потеря массы изделий при спекании. В связи с этим важное значение имеет постоянство

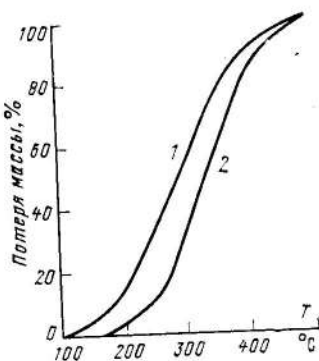


Рис. 13-6. Потеря массы при пиролизе пека в открытом (1) и закрытом (2) тиглях. Скорость нагрева  $0,86^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  [13-6].

гранулометрического состава засыпки и в большинстве случаев ее минимальная сорбционная способность. В указанных целях применяются порошки прокаленных коксов и антрацитов с укрупненным гранулометрическим составом, а также отходы продукции после спекания. Установлено, что в случае спекания материалов с металлическим порошком вид применяемой засыпки не оказывает влияния на выход кокса. На практике наиболее целесообразным считается применение в качестве засыпки термоантрацита фракций 4—0,5 мм. В процессе спекания на поверхности порошков засыпки происходит отложение остатков пиролиза и спекание частичек, что вызывает необходимость ее замены после 2—3-кратного использования.

Устранение поглощения засыпкой продуктов разложения способствует дальнейшему повышению выхода кокса в изделиях. В этом смысле наиболее благоприятные условия создаются при спекании в инертной или активно влияющей на процесс газовой среде [13-17, 13-18].

## **б) Давление**

В книге автора [2-1] отмечалось, что внешнее давление оказывает влияние главным образом на протекающие реакции в паровой фазе. Реакции пиролиза от давления не зависят. Молекулярная же ассоциация находится с ним в прямой связи. Так как основные процессы происходят до 700°C, действие давления эффективно до указанной температуры. Чем больше давление, тем выше скорость образования более тяжелых молекул.

Спекание электродных материалов под давлением позволяет повысить прочность в среднем на 30%. Спекание пропитанных заготовок для анодов ртутных вентилях под давлением 0,4—0,5 МПа повысило их механическую прочность в среднем на 10—12% [13-19].

Рост давления газа до 0,7 МПа повышает плотность коксопечевых образцов при спекании на 100—150 кг/м<sup>3</sup> [13-6]. Дальнейшее увеличение давления до 1,05—1,25 МПа не увеличивает плотность. Давление газовой среды при пиролизе фракции пека с температурой размягчения 55°C отрицательно влияет на пикнометрическую плотность полученного кокса после его нагрева при 1300 и 2700°C (табл. 13-3).

Влияние газового давления на выход и плотность кокса из фракции пека, растворимой в пиридине [13-6]

Условия нагрева	Выход кокса, %	Пикнометрическая плотность, кг/м <sup>3</sup> , после нагрева при °С	
		1300	2700
Атмосферное давление, открытый тигель . . . . .	33,4	2125	2249
Атмосферное давление, закрытый тигель . . . . .	40,0	2097	2223
В колонке под давлением жидкого пека высотой 30 см . . . . .	43,0	2085	2217
В уплотнительной трубке	64,0	1966	2151

### в) Температура

Как отмечалось, реакции разложения начинаются при 300°C и наиболее активно протекают выше 400°C (рис. 13-7).

Конденсация ароматики в полициклы в жидкой фазе наблюдается в основном между 400 и 500°C. Сшивание полициклической ароматики может протекать выше 400°C и достигает своего наибольшего развития в интервале 600—700°C. Это происходит одновременно с отщеплением от ароматических молекул водорода, что вы-

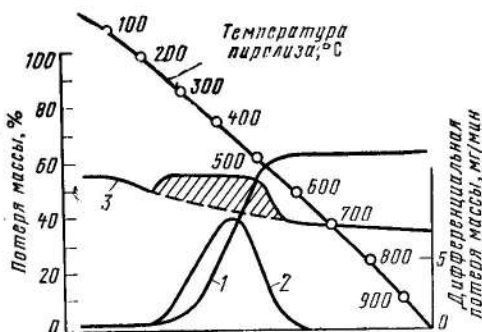


Рис. 13-7. Кривые потери массы (1), дифференциальной потери массы (2) и дифференциально-термическая кривая (3) при нагреве каменного угля [13-6].

ражается в появлении второго пика (700—800°C) на кривой скорости газовыделения (рис. 13-8).

Реакции дегидрирования способствуют образованию свободных радикалов и их рекомбинации. На рис. 13-9 показана зависимость сигнала ЭПР в спекаемых образцах от температуры. Максимум сигнала наблюдается

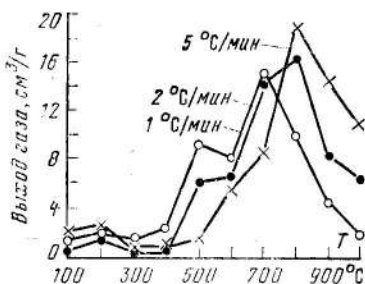


Рис. 13-8. Изменение скорости газовыделения с температурой при трех скоростях нагрева [13-8].

для сажевых композиций при 300°C.

Введение дегидрирующих добавок, например Ni, Ti, Si, резко увеличивает усадку, особенно в области 700°C. Прочность образующегося из связующего кокса определяется в основном прочностью полукокса [13-22]. С уменьшением толщины коксовой пленки, полученной из связующего, кожения возрастает.

По данным микроструктурных наблюдений [13-23] с ростом толщины коксовой пленки связующего появляются трещины, ориентированные перпендикулярно поверхности углеродных частичек и продолжающиеся внутри частичек. Это приводит к снижению механической прочности агломератов и всего материала.

Нижние части электродных заготовок, загружаемых вертикально в кассеты обжиговых печей, имеют более высокие плотность и временное сопротивление сжатию

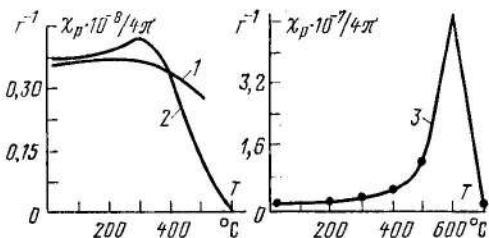


Рис. 13-9. Изменение концентрации парамагнитных центров в зависимости от температуры спекания.

1 — печная сажа; 2 — смесь печная сажа-высокотемпературный пек после вальцевания; 3 — высокотемпературный пек.



вследствие происходящей под действием главным образом гравитационных сил миграции связующего после перехода его в подвижное состояние [13-24]. Другими причинами перемещения связующего в объеме материала, находящегося в вязкопластичном состоянии, можно считать действие сил поверхностного натяжения и давления парогазовых продуктов разложения. Прочность же спекаемого материала определяется, помимо когезии, механическими параметрами, которые зависят от развития химических связей между поверхностью углеродных частичек и коксом связующего. Как отмечалось в гл. 3, при применении высокотемпературного связую-

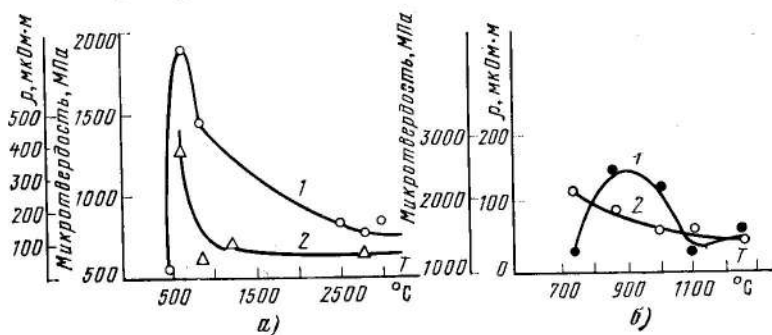


Рис. 13-10. Зависимость микротвердости (1) и удельного электрического сопротивления (2) от температуры спекания [2-4].

а — сажа — высокотемпературный пек; б — кокс — сажа — среднетемпературный пек.

щего, метода совместного виброосаждения сажи с пеком и последующего вальцевания возможно протекание реакций взаимной рекомбинации радикалов, достигающей своего максимального развития в интервале 600—700°C.

Из рис. 13-10 видно, что этим температурам соответствует максимальная микротвердость спеченных образцов из смеси сажи — высокотемпературный пек. Из смесей со среднетемпературным связующим максимальную микротвердость получили только после завершения образования кокса (900—1000°C).

До 750°C практически завершается образование плоских ароматических молекул углерода, сложенных в азимутально неупорядоченные пачки. При этом газовыделение снижается, что связано с удалением гетероатомов и главным образом водорода. Дегазация заканчивается примерно при 1100—1200°C.

Продолжающееся выше 750°C уплотнение коксовых пленок связующего, приводит к общему повышению механической прочности и твердости композиций.

Кинетика реакций в жидкой, твердой и газовой фазах различна. Данное обстоятельство осложняет их количественную оценку как составляющих пирогенетического процесса, включающего в себя реакции поликонденсации, радикальной полимеризации, образования химических связей с поверхностью углеродных порошков. В связи с этим известные попытки описания кинетики пиролиза путем оценки изменения выхода продуктов разложения в зависимости от температуры не позволяют получить действительные кинетические характеристики процесса.

В результате пирогенетических процессов коксовый остаток может быть оценен в относительных единицах из выражения

$$\alpha = 1 - \omega / \omega_0, \quad (13-3)$$

где  $\omega$  — потеря массы при температуре  $T$ ;  $\omega_0$  — общая потеря массы после окончания спекания.

Значение  $\alpha$  может оцениваться как функция температуры  $T$  и времени  $t$ .

Тогда скорость разложения может быть получена из выражения

$$- \frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^n, \quad (13-4)$$

где  $k$  и  $n$  — коэффициенты, зависящие от температуры.

Постоянная  $n$ , определяющая порядок реакции, изменяется от 0 до 2 [13-25].

Схематический вид кривой изменения относительного выхода кокса показан на рис. 13-11.

Существуют три качественно отличающиеся температурные области пирогенетических превращений, зависящие от состава спекаемого материала: а) диффузия жидкой фазы в объеме материала от 150°C до температуры отверждения связующего. В указанном интервале происходит миграция связующего (при содержании связующего выше определенной величины), в том числе избирательная отдельных фракций, б) диффузионно-кинетическая область в интервале 350—400°C, соответствующая реакциям разложения и синтеза и в) кинетическая область разложения и синтеза продуктов пиролиза (400—700°C).

Указанные интервалы превращений удовлетворительно прослеживаются на кривых линейных и объемных изменений материала при спекании [13-27].

Вследствие относительно высокой изотропности материалов из саженековых смесей направление измерения линейных размеров не оказывает такого влияния на ход кривых, как это имеет место для образцов из коксопечковых и в еще большей степени графитопечковых смесей. Для этих образцов линейные изменения разные в зависимости от направления измерения и места, из которого вырезан образец, в связи с рассмотренными

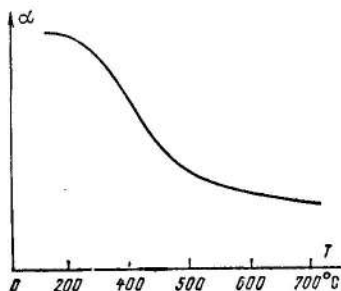


Рис. 13-11. Изменение относительного выхода кокса от температуры пиролиза.

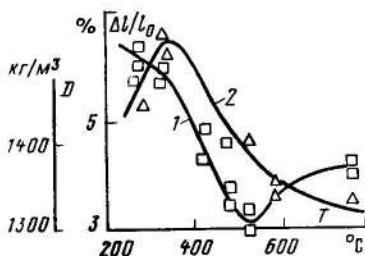


Рис. 13-12. Изменение плотности (1) и  $\Delta l/l_0$  (2) с температурой спекания образцов нефтяной кокс—среднетемпературный пек [13-26].

в гл. 12 различиями в текстуре отдельных объемов прессуемого материала.

Данное обстоятельство связано главным образом с наибольшим сопротивлением парогазовому потоку, выделяющемуся из материала при термическом разложении связующего в направлении, перпендикулярном предпочтительной ориентации частичек. В связи с этим линейные и объемные изменения отдельных частей материала различны. При спекании образцов, изготовленных из пресс-порошков, указанные отличия выражены в меньшей степени. Изменение линейных размеров при спекании зависит также от содержания связующего. С повышением дисперсности применяемого углеродного порошка усадка увеличивается. Ее уменьшение может быть достигнуто добавками крупных частичек.

Максимуму относительного удлинения ( $\Delta l/l_0$ ) соответствует перегиб кривой плотности (рис. 13-12). Мини-

маленькому значению плотности примерно при  $500^{\circ}\text{C}$  соответствует переход зависимости  $\Delta l/l_0$  от прямолинейной к гиперболической.

На рис. 4-4 было показано изменение электрического сопротивления сажепечковых образцов с температурой спекания. Характерным является уменьшение сопротивления до  $380\text{--}400^{\circ}\text{C}$ . В указанном узком интервале температур происходит резкое падение сопротивления, не наблюдаемое при коксовании отдельно высоко-температурного каменноугольного пека. Аналогичное уменьшение сопротивления в интервале  $435\text{--}465^{\circ}\text{C}$  наблюдалось при спекании коксопечковых образцов [13-26]. Ранее (гл. 3) отмечалось, что подобные изменения связаны с образованием химических или квазихимических связей между продуктами разложения связующего и поверхностью углеграфитовых частичек.

Изменение свойств материала из смесей, полученных совместным виброизмельчением печной сажи и высоко-температурного пека, при спекании в засыпке из термоантрацита хорошо прослеживается по изменению механических характеристик. Наблюдаемый резкий рост микротвердости в интервале  $600\text{--}800^{\circ}\text{C}$  совпадает с наблюдаемыми максимумами на кривых ЭПР, что связано с наибольшим развитием поперечных связей в материале. Продолжающееся с ростом температуры увеличение объемной усадки и плотности материала не коррелирует с микротвердостью.

### г) Скорость нагревания

Скорость нагревания оказывает различное влияние на свойства спекаемых изделий в отдельных температурных интервалах. Первостепенную роль при этом играет изменяющаяся с ростом температуры температуропроводность материала, влияющая на температурные градиенты в материале.

В соответствии с этим ограничения в скорости нагревания в первую очередь должны определяться необходимостью выравнивания температурного поля в объеме материала.

Температурный градиент в нестационарном температурном поле находится в сложной зависимости от температуропроводности материала, квадрата радиуса спекаемой заготовки и скорости нагрева. Экспериментально установлено, что рост температурного перепада происходит после размягчения связующего и снижение — пос-

де его отверждения. В этом интервале весьма существенное влияние на температурные перепады оказывает изменение скорости нагрева. С ростом скорости нагревания разложение связующего смещается в сторону более высоких температур. С увеличением температуры размягчения связующего его интенсивное разложение протекает при более высоких температурах и в более узком температурном интервале. Увеличение скорости нагрева с 0,5 до 3°С/мин повышает температуру окончания мезофазного превращения на 55°С [2-23].

При коксовании смеси пеков с большим интервалом температур размягчения (от 95 до 170°С) максимум дифференциальной кривой потери массы находится в области 400—500°С.

Таблица 13-4

**Влияние скорости нагревания при пиролизе на плотность углеродных остатков из фракции связующего, растворимой в пиридине. Температура размягчения связующего 80°С [13-6]**

Скорость нагревания и температура	Плотность по ксилолу, кг/м <sup>3</sup> , после термобработки при, °С	
	1300	1700
150°С/ч до 1000°С	2093	2225
40°С/ч " 1000°С	2118	2248
40°С/ч " 450°С	2103	2235
40°С/ч " 500°С	2105	2239
40°С/ч " 550°С	2112	2242
40°С/ч " 600°С	2125	2249
40°С/ч " 650°С	2120	2246
40°С/ч " 700°С	2125	2249

В отсутствие влияния теплопроводности зависимость плотности образующегося кокса от скорости нагревания показана в табл. 13-4. Как видно из нее, скорость спекания определяет структуру кокса до 500—700°С. Скорость нагрева определяет температуры начала и максимумов газовыделения. Как отмечалось выше, чрезвычайно важное влияние оказывает время выдержки в интервале формирования мезофазы. Установлено, что температура и время выдержки оказывают одинаковое влияние на формирование мезофазы в интервале 390—430°С. Увеличение скорости нагрева расширяет температурный интервал существования мезофазы. Выше 800°С плотность кокса практически не зависит от указанных выше параметров.

Кроме отмеченного влияния снижения скорости нагревания на разложение связующего, увеличение времени выдержки при 600—700°C способствует рекомбинации парамагнитных центров (рис. 13-13).

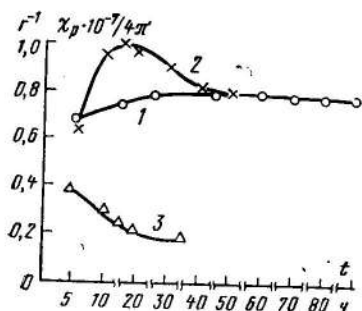


Рис. 13-13. Зависимость концентрации парамагнитных центров от времени выдержки при температуре, °С [13-20].  
1 — 300; 2 — 600; 3 — 700.

В соответствии с изложенным выше выбирается различная скорость нагревания при спекании в отдельных температурных интервалах. Общая продолжительность спекания при производстве углеграфитовых изделий электротехнического назначения находится в пределах 80—420 ч.

Важнейший недостаток всех режимов спекания — неравномерное распределение температуры в объеме загрузки.

В большинстве случаев разница в температурах по высоте загрузки достигает 300—400°C. В связи с этим необходимо увеличение времени выдержки как в отдельных температурных интервалах, так и при конечной температуре спекания.

## ГЛАВА ЧЕТЫРНАДЦАТАЯ

### ГРАФИТАЦИЯ

#### 14-1. СТРУКТУРНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ ВЕЩЕСТВ И УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Описанные выше различные виды углеродных веществ и материалов имеют принципиальные морфологические и структурные различия, которые отражены в моделях, весьма сходных с соответствующими моделями полимерных веществ. Их сходство основывается на результатах рентгеноструктурного и микроскопического анализов, а также на одинаковой способности к большему упорядочению при приложении к этим веществам внешнего давления. Как и у неграфитированных углеродных веществ, интерференционные пики у ряда синте-

тических и природных полимеров размыты и имеют бóльшие по сравнению с кристаллическими веществами углы отражения.

Методом измерения полуширины рентгеновских рефлексов было установлено, что размеры полимерных пачек имеют порядок нескольких десятков нанометров. Дальнейшие электронно-микроскопические исследования показали, что действительные размеры молекул значительно превосходят эти значения, а области когерентного рассеяния рентгеновских лучей соответствуют участ-

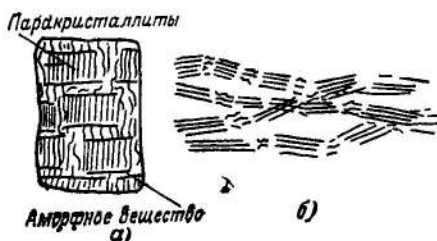


Рис. 14-1. Модели строения ориентированного полимера (а) и графитирующегося углерода (б) [14-1, 14-8].

кам молекулярной цепи до ее переплетения с другими молекулами, т. е. отдельным звеньям цепи (рис. 14-1).

Рост областей когерентного рассеяния объясняется как результат распрямления отдельных звеньев молекул и их взаимной ориентации [14-1]. Этому препятствует сильное переплетение молекул и наличие полностью неупорядоченных областей.

В других случаях отдельные плоскости связаны в вершинах складками.

Образование в кристаллизующихся полимерах пачек слоев, в том числе и за счет складывания молекул, объясняется С. Я. Френкелем [14-1] тем, что при увеличении концентрации макромолекул в растворе вследствие геометрических и энтропийных ограничений происходит разворачивание близких друг к другу клубков и их вынужденная параллельная укладка.

Основной структурной единицей полимеров считается сферолит, состоящий из пачек слоев (кристаллитов или фибрилл), исходящих из его центра. Сферолиты

с подобной морфологией наблюдаются в графитирующихся веществах (см. гл. 2). Графитирующиеся углеродные вещества и материалы в зависимости от размеров отдельных пачек, их упаковки в сферолитах и взаимной ориентации имеют разную способность к переходу в трехмерноупорядоченное состояние в результате термической или термопластической обработки.

В некристаллизующихся полимерах, из которых получают неграфитирующиеся остатки, возникают глобулярные структуры, образующие сферические конгломераты. Подобного рода глобулы, состоящие из взаим-

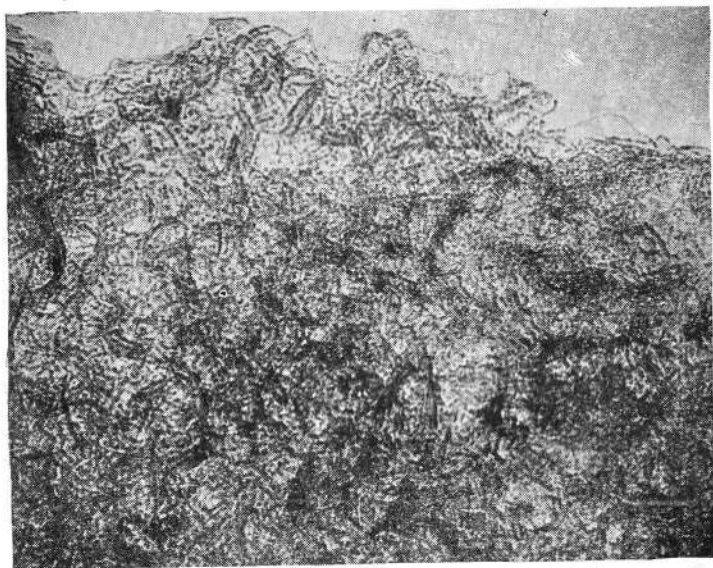


Рис. 14-2. Микроструктура стеклоглерода, полученного при 2700°C (У. Гесс и Л. Бэн),  $\times 900\,000$  [2-40].

но неориентированных пачек из двух-трех гексагональных плоскостей, не изменяют своей морфологии, вплоть до температур сублимации углерода.

Наблюдаемая методами малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и в электронном микроскопе микропористость глобул также имеет сходство со свободными объемами в аморфных полимерах [14-3]. В структуре углеродных слоев по данным рентгеновских исследова-



ний [14-4] при всех температурах термообработки сохраняются смещения углеродных атомов перпендикулярно слоям. При нагревании до  $3000^{\circ}\text{C}$  число слоев в пачках увеличивается лишь на несколько десятков (рис. 14-2). Размер слоев при термообработке в интервале  $500\text{—}1200^{\circ}\text{C}$  не превышает  $1,0\text{—}3,5$  нм. Последующее нагревание до  $3000^{\circ}\text{C}$  неграфитирующихся видов углерода не приводит к увеличению  $L_a$  более 5 нм.

Следует еще раз подчеркнуть, что программа формирования морфологии и структуры при высокотемпературной обработке закладывается на ранних стадиях карбонизации и спекания. Графитацию в этом смысле следует рассматривать как активированное температурой, а в некоторых случаях внешними силами и каталитическими добавками продолжение развития структуры веществ, сформированных на предшествующих стадиях переработки.

В процессе формирования сферолитов возникают дефекты, к числу которых относятся нарушения в укладке, закручивание, изгиб и разветвление отдельных плоскостей [14-1]. Центральный участок сферолита — ядро может остаться полностью аморфным. Аморфное состояние, а также размеры ядра обусловлены геометрическими ограничениями роста пачек. При высокотемпературной обработке это может стать причиной образования поры (рис. 14-3).

В зависимости от условий получения в полимере могут возникать как хорошо взаимно ориентированные плотные пачки молекулярных слоев, так и сферические фибриллярные образования. Экспериментальные данные показывают, что первый тип (графитирующиеся структуры) возникает в результате развития мезофазы. Прочность образующегося вещества зависит от степени взаимного прорастания сферолитов.

По мере развития и слияния сферолитов мезофазы происходит их распад (коллапс) на отдельные анизодиаметричные пачки, стремящиеся к параллельной упаковке, но повернутые относительно друг друга на некоторый угол. В связи с этим весьма удачным представляется данное С. Я. Френкелем определение развития мезофазы как ориентационного плавления [14-1] — одного из важнейших условий образования трехмерно упорядоченных веществ при высокотемпературной термообработке.

Возникновение жидкой фазы при пиролизе еще не является достаточной предпосылкой для графитируемости образующегося остатка. Так, полиэтилентерефталат разлагается с выделением жидкой фазы, но последняя отверждается до формирования ароматических полициклов. В результате образуется неграфитирующийся продукт [14-5]. Важнейшим условием получения графитирующегося материала является получение до расплавления

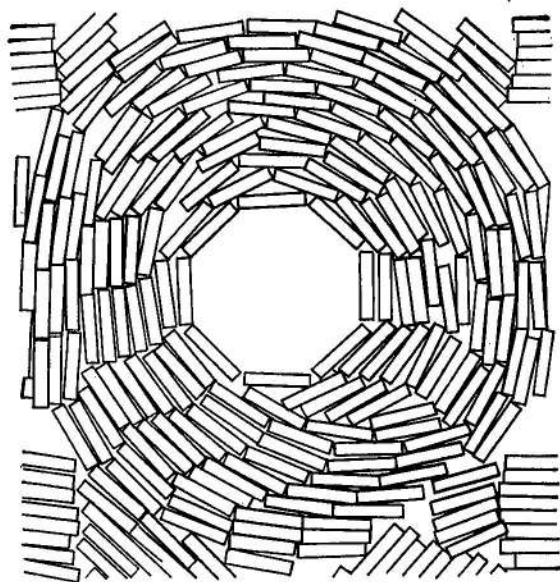


Рис. 14-3. Модель образования поры при термообработке графитирующегося углерода [14-8].

ния полициклических ароматических структур, способных к образованию мезофазы. Регулирование размеров частичек мезофазы — прямой путь регулирования степени графитации. Чем больше размеры частичек мезофазы, тем выше достигаемая степень графитации.

По данным микроструктурных исследований в поляризованном свете сферы при графитации дают усадку, которая предпочтительна в направлении, перпендикулярном слоям. В результате анизотропной усадки сферы превращаются в эллипсоиды [2-19].

Наблюдения под микроскопом показывают, что между растущими ориентированными пачками слоев и, по-видимому, между слоями всегда сохраняются области неориентированного состояния вещества. Они являются, вероятно, основной причиной появления описанных ниже межслоевых атомов углерода и  $\text{CН}$ -радикалов.

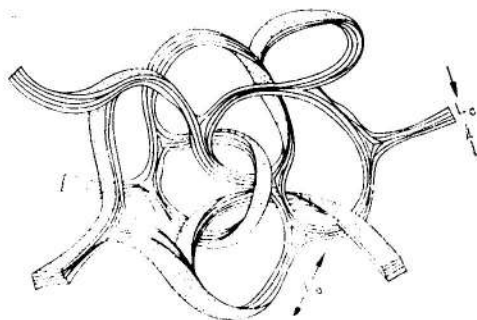


Рис. 14-4. Модель неграфитирующегося стеклоуглерода [10-15].

Изложенное выше позволяет считать, что модели графитирующихся веществ соответствует рис. 14-1. Из рисунка видно, что морфологические формы графитирующихся веществ могут значительно различаться между собой.

С другой стороны, неграфитирующиеся карбонизованные вещества не имеют заметных морфологических различий (рис. 14-4). Они представляют собой набор претерпевающих независимые изменения глобул, весьма сходных по своей структуре с неграфитирующимися сажевыми частичками (рис. 14-2 и 14-5).

Принципиальные структурные различия углеграфитовых материалов могут быть количественно оценены по:

- расстоянию между слоями из углеродных атомов;
- среднестатистическим размерам областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей, которые могут представлять собой размеры пакетов гексагонов или их частей, пересекающихся с другими пакетами;
- их взаимному расположению в пространстве;
- видам и размерам дефектов в гексагонах;

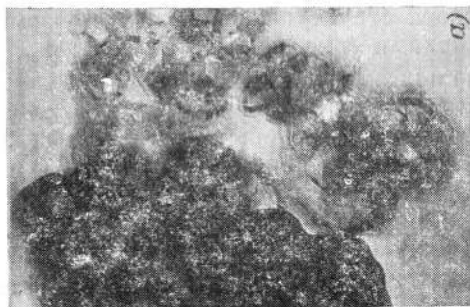


Рис. 14-5. Электронные микрофотографии стеклоглуглерода (а), полученного при 3000°C ( $\times 150\ 000$ ) и графитированной газоканальной сажи (б) ( $\times 900\ 000$ ). Травленный скол; частички, вырванные в реплику.

тёкстуре пакетов слоев, т. е. по степени их взаимной ориентации, определяемой показателем  $m$  в функции  $\cos^m \varphi$  (см. гл. 7);

структуре и объему пор;

количеству межслоевых атомов углерода, гетероатомов и соединений, не входящих в состав слоев;

скорости окисления углеродистых веществ, принадлежащих к различным классам;

анизотропии и абсолютному ТК линейного расширения в двух взаимно перпендикулярных направлениях;

электрической проводимости и другим электрофизическим параметрам (коэффициенту Холла, магнитной восприимчивости);

теплопроводности.

Универсальный метод определения характеристик структуры—рентгеноструктурный анализ не может быть единственным инструментом для построения моделей отдельных видов углеграфитовых материалов.

Относительно малые части объема вещества с высокой степенью трехмерного упорядочения вызывают более интенсивную дифракцию рентгеновских лучей, чем участки, слабо упорядоченные. Так, по данным [14-7] наличие в материале до 70—80% слабо графитированных веществ может не обнаруживаться по профилю дифракционных линий, т. е. не давать второго пика интенсивности линий (002), (004) и не оказывать заметного влияния на угловое положение соответствующих максимумов. В связи с этим межслоевое расстояние целесообразно оценивать по нескольким линиям дифракционного спектра, учитывая ряд инструментальных ошибок. Достигаемая с учетом этих замечаний точность измерения  $c/2$  находится в пределах  $\pm 0,0004$  нм.

Указанный параметр наиболее широко используется для определения степени трехмерного упорядочения (степени графитации)  $g$ :

$$g = \frac{0,344 - \bar{c}/2}{0,344 - 0,3354}, \quad (14-1)$$

где 0,344 — межслоевое расстояние вещества с полностью неупорядоченной структурой, нм; 0,3354 — межслоевое расстояние графитового монокристалла, нм;  $\bar{c}/2$  — межслоевое расстояние исследуемого материала, нм.

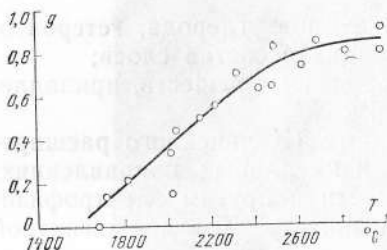


Рис. 14-6. Зависимость  $g$  от температуры термообработки для кокса из поливинилхлорида [14-8].

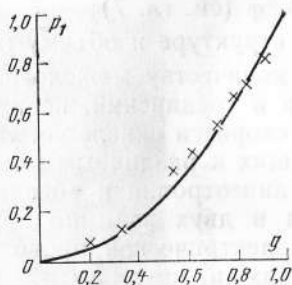


Рис. 14-7. Зависимость между  $p_1$  и  $g$  [14-8].

Изменение  $g$  с температурой показано на рис. 14-6. Согласно формуле Б. Уоррена — Д. Баумана [14-8]

$$\bar{c}/2 = 0,335 + 0,009(1 - p_1), \quad (14-2)$$

где 0,009 — разница между межслоевыми расстояниями полностью неориентированного вещества и графитового монокристалла, нм;  $p_1$  — вероятность ориентации двух соседних слоев в состоянии трехмерного порядка.

На рис. 14-7 показана зависимость между  $p_1$  и  $g$ . Из приведенной кривой видно, что  $p_1 = g^2$ .

## 14-2. СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ

### а) Графитирующиеся материалы

Показанный на рис. 14-8 рост  $p_1$  с температурой отражает макроскопические изменения в веществе, которые протекают гомогенно и непрерывно только при ста-

тистическом описании процесса. На самом деле, на основании экспериментальных данных можно считать, что структурная перестройка, в том числе изменение  $c/2$ , протекает дискретно [14-10].

Согласно Р. Франклин [14-11] структурные изменения во всем температурном интервале графитации могут быть описаны следующей схемой: 1. Рост гексагональных слоев. 2. Переориентация слоев и их параллельная укладка. Расстояния между слоями могут быть: а) 0,344 нм — полное отсутствие трехмерного упорядочения; б) 0,3354 нм — межслоевое расстояние в решетке графита и в) 0,344 нм  $> c/2 > 0,3354$  нм — переходное состояние между предельно неупорядоченным и решеткой графита. 3. Трехмерное упорядочение, связанное с взаимным вращением слоев и приближением к структуре графитового монокристалла.

Описанная схема вызывает возражения в первую очередь в связи с отсутствием соответствия между изменениями с температурой  $\rho_1$  и таких электрофизических свойств, как коэффициент Холла и магнитная восприимчивость. Особенно это относится к материалам, термообработанным при более чем 2000°C.

Указанное несоответствие в определенной степени устраняется, если предположить, что при графитации происходит последовательное дискретное исчезновение дефектов, нарушающих трехмерную структуру графита. К числу таких дефектов можно отнести: алифатические углерод-углеродные поперечные связи, отсутствие атомов углерода в слоях (вакансии), искривления слоев, межслоевые атомы углерода и радикалы, ромбоэдрическая модификация графитовой решетки, внутрикристаллические поры, дислокационные сетки. Последние обнаруживаются после достижения размеров углеродных плоскостей в несколько десятков нанометров.

К числу наиболее существенных дефектов, нарушающих графитовую решетку, следует отнести межслоевые атомы углерода и СН-радикалы, а также вакансии и поры.

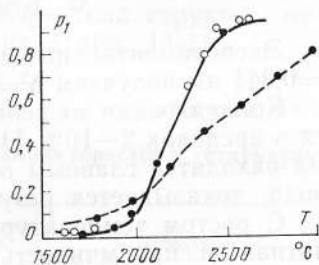


Рис. 14-8. Зависимость  $\rho_1$  от температуры термообработки [14-9].

○ — пековый кокс; ● — кокс из поливинилхлорида.

Межслоевые атомы и СН-радикалы образуются, по-видимому, при возникновении мезофазы. Они вызывают не только раздвижку, но и искривление слоев, характеризующееся показателем микроискажений  $\delta^2$  [14-9].

$\delta^2$  в направлении оси  $c$  описывается в [14-9] как среднеквадратичное отклонение межслоевых расстояний

$$\delta^2 = 0,000037g(1-g). \quad (14-3)$$

Экспериментальные данные показали, что при  $\bar{c}/2 = 0,344$  нм получаем  $\delta^2 = 0,014$  нм<sup>2</sup>.

Концентрация межслоевых атомов углерода находится в пределах 2—10% [14-9]. Тот факт, что между слоями находятся главным образом атомы углерода и водорода, доказывается результатами химического анализа.

С ростом температуры графитации изменяются магнитная восприимчивость и способность адсорбировать бром. Это дало основание предположить, что структурные преобразования при графитации выше 1500° [14-10] представляют собой перестройку в расположении и удалении межслоевых углеродных атомов и радикалов, находящихся между слоями и связанных с ними прочно.

Предполагается, что при размещении межслоевых углеродных атомов по обе стороны от углеродных плоскостей  $\bar{c}/2$  достигает наибольшего значения 0,344 нм, а при их расположении только с одной стороны

$$\bar{c}/2 = \frac{0,344 + 0,3354}{2}.$$

С ростом количества удаляемых межслоевых атомов и радикалов происходит увеличение числа находящихся в состоянии вязкого течения гексагональных плоскостей, приближающихся в результате взаимного перемещения к состоянию трехмерного упорядочения. Перемещение углеродных плоскостей в направлении упорядочения может происходить в результате термически активируемой ползучести, которая вызвана действием силы  $F$ , определяемой лапласовским давлением  $p_{\text{л}}$  [14-13]:

$$F = p_{\text{л}}s \approx \frac{\alpha}{R} R^2 = \alpha R, \quad (14-4)$$

где  $\alpha$  — коэффициент поверхностного натяжения;  $1/R$  — локальная кривизна участка поверхности.

В слоистых образованиях в связи с анизотропным распределением сил при нагревании развиваются на-



пряжения, в том числе в направлении слоев [14-1]. Эти напряжения приводят к вращению слоев и образованию мозаичных структур.

Характерным для частично графитированных углеродных веществ является разная скорость окисления в растворе  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  [14-10].

Наблюдаются следующие четыре типа структур, отличающихся скоростью окисления (табл. 14-1).

Таблица 14-1

Константа скорости окисления и характеристика структуры [14-9]

Материал	Постоянная скорости окисления, $\text{мин}^{-1}$	Структура
Натуральный графит и трехмерно упорядоченный искусственный графит	$10^{-1}$	Углеродные слои не имеют межслоевых соединений и атомов
Неграфитированный материал (пековый кокс, прокаленный при $1000^\circ\text{C}$ )	$6 \cdot 10^{-4}$	Слои в пачках не упорядочены. Диамагнетизм выражен слабо. Малые размеры $L_a$ . Поглощение брома отсутствует
Частично графитированный пековый кокс	$2 \cdot 10^{-3}$	Слои в пачках не упорядочены. Диамагнетизм выражен сильно. Сильное поглощение брома
Графитированный пековый кокс	Среднее значение постоянной из указанных выше	Частичное упорядочение слоев. С ростом температуры графитации диамагнетизм не возрастает, а происходит постепенное удаление межслоевых атомов и радикалов

Из приведенных выше данных можно сделать два следующих вывода.

1) В графитированном коксе соотношение компонентов, имеющих различную скорость окисления, изменяется с ростом температуры графитации. Следовательно, перестройка структуры в графитирующемся веществе происходит в результате появления и роста новой фазы, отличающейся трехмерным порядком при температурах выше  $1500^\circ\text{C}$  [2-1].

2. Представление о том, что при нагревании удаляются межслоевые атомы углерода и углеводородные радикалы, подтверждается тем, что в то время как у неграфитированного материала сорбции брома не происходит, у частично графитированного материала наблюдается сильное поглощение брома.

По данным, приведенным в [14-8],  $p_1$  пропорционально количеству сорбированного брома при значениях  $1 > p_1 > 0,65$ . Для  $p_1 < 0,65$  количество брома больше, чем

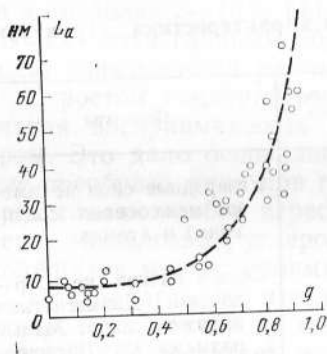


Рис. 14-9. Зависимость  $L_a$  от  $g$  [14-8].

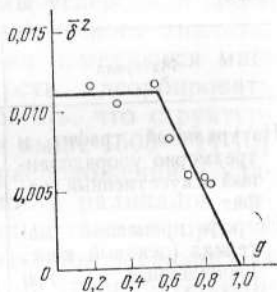


Рис. 14-10. Зависимость  $\delta^2$  от  $g$  [14-8].

то, которое определяется из прямой зависимости, и максимум сорбции соответствует  $p_1=0,1$ . Данное обстоятельство может быть связано с замещением бромом участков между углеродными слоями, которые были заняты удаленными при нагревании атомами углерода и радикалами.

Как видно из рис. 14-9, при значениях  $g$  примерно до 0,5—0,6 значения  $L_a$  сохраняются в интервале 10—15 нм. По мнению Д. Меринга и Д. Мейера [14-8], это подтверждается тем, что в первой стадии графитации удаляются межслоевые атомы без заметного роста углеродных слоев. С дальнейшим ростом  $g$  резко увеличивается  $L_a$  — до нескольких сотен нанометров. Одновременно с этим  $\delta^2$ , сохраняя постоянные значения до  $g \approx 0,5$ , круто падает до нуля при  $g \rightarrow 1$  (рис. 14-10).

Искривление слоев, их отклонение от параллельности, наличие вакансий и ромбоэдрической модификации приводит к заниженным рентгеновским оценкам разме-

ров слоев. Статистически указанные дефекты оцениваются У. Руландом [10-4] четырьмя параметрами:  $\bar{c}/2$  — средним межслоевым расстоянием;  $\Delta_{12}$  — отклонением от параллельности соседних слоев;  $\Delta_3$  — отклонением этих слоев от нормали к ним;  $\alpha$  — содержанием ромбоэдрической модификации.

На рис. 14-11 показана линейная зависимость  $\bar{c}/2$  от  $\Delta_{12}^2$ . Количество ромбоэдрической фракции, оставаясь в пределах 20% до  $\bar{c}/2=0,336$  нм, резко уменьшается

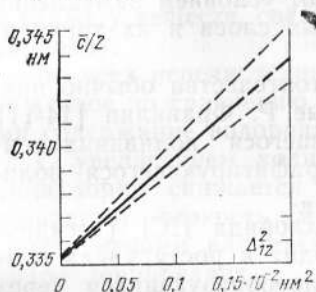


Рис. 14-11. Зависимость  $\bar{c}/2$  от  $\Delta_{12}^2$  [10-4].

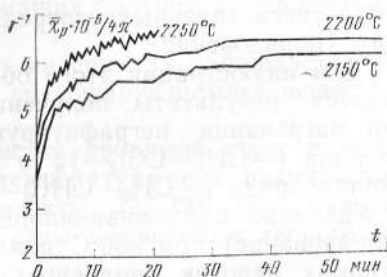


Рис. 14-12. Кинетические кривые изменения магнитной восприимчивости пекового кокса в зависимости от температуры термообработки [10-4].

при  $\bar{c}/2 > 0,338$  нм. Из полученных У. Руландом экспериментальных данных следует, что одинаковым значениям  $\bar{c}/2$  соответствуют различные виды дефектов.

Дискретный характер графитации был обнаружен А. Паку [10-4] при исследовании изменения средней магнитной восприимчивости  $\chi_p$  коксов из каменноугольного пека (рис. 14-12), а также антрацита, ацетиленовой сажи. Данное обстоятельство объясняется в основном большим количеством дефектов и содержанием в материале компонентов с отличающейся структурой. В совокупности это определяет наличие в графитирующемся веществе набора метастабильных состояний, по-разному изменяющихся во время нагревания.

Для веществ, графитирующихся ниже 1600—2000°C, с ростом температуры согласно данным рентгеновских исследований наблюдается увеличение областей когерентного рассеяния. Заметное сужение дифракционных максимумов также указывает на происходящее упорядочение структуры вещества. Выше 1600—2000°C на рент-

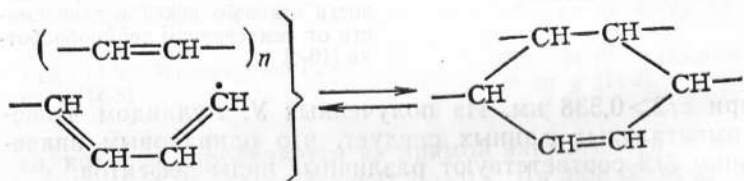
генограммах появляются отражения от косых плоскостей, свидетельствующее о появлении трехмерно упорядоченных объемов. По данным электронно-микроскопических исследований размеры образующихся пакетов превышают 300 нм.

## б) Неграфитирующиеся материалы

Способность вещества к отверждению без образования мезофазы является основным условием замедления роста гексагональных углеродных слоев и их трехмерного упорядочения.

Для иллюстрации этого обстоятельства обычно приводятся результаты, полученные Р. Франклин [14-11] при нагревании неграфитирующегося поливинилиденхлорида  $(-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-)_n$  и графитирующегося поливинилхлорида  $(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$ .

Удаление из поливинилиденхлорида  $\text{HCl}$  (дегидрохлорирование) при  $250^\circ\text{C}$  приводит к росту числа олефиновых цепочек (полиенов), преобразующихся через реакцию Дильса — Альдера в ароматические углеродные структуры с большим числом поперечных связей:



(14-5)

Прямое ускоряющее действие хлористого водорода на формирование структурно неупорядоченных сажевых частичек описано в гл. 7. Выше  $700^\circ\text{C}$  наступает выраженная ароматизация, сопровождающаяся удалением водорода.

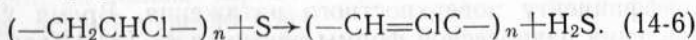
В результате получается вещество с высоким выходом углерода, состоящее из гексагональных углеродных слоев, повернутых на различные углы относительно алифатических цепочек. Наличие алифатических углеродных цепочек и других видов неорганизованного углерода доказано исследованиями углеродистых веществ методом малоуглового рассеяния [14-11]. Р. Франклин показала, что размеры  $L_a$  кристаллитов обратно пропорциональны содержанию неорганизованного углерода. Образующиеся

при формировании кокса неориентированные гексагональные слои углеродных атомов (или пачки из двух-трех слоев) не способны к взаимному слиянию вследствие их малого размера, развитой молекулярной пористости и отсутствия взаимной ориентации углеродных слоев.

Аналогичные препятствия к трехмерному упорядочению имеют место и у других видов неграфитирующихся веществ (стеклоуглерода, углерода из гидратцеллюлозы, а также у веществ, содержащих большое количество кислорода).

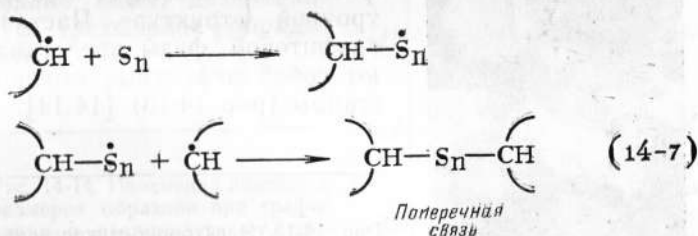
Во всех перечисленных материалах наблюдается пониженное по сравнению с графитирующимися веществами содержание водорода.

С увеличением количества вводимой серы в поливинилхлорид снижается температура его размягчения, возрастает вязкость мезофазы [14-12]. Это связано с ускоряющим влиянием серы на реакции цепного дегидрохлорирования



В гл. 2 отмечалось, что при содержании серы менее 5% степень графитации кокса увеличивается в связи с замедлением образования активных центров, способных в отсутствие серы к рекомбинации с образованием поперечных связей.

При введении в вещество дополнительного количества свободной серы образующиеся при последовательном дегидрохлорировании полиены ароматизируются до ограниченных размеров. Это объясняется взаимодействием ароматических остатков с радикалом серы и возникновением при этом поперечных связей



Указанные поперечные связи препятствуют развитию параллельной ориентации ароматических слоев.

Роль водорода в структурной перестройке уже отмечалась в настоящей работе (гл. 10). Очевидно, что содержание водорода в продуктах коксования косвенно отражает процессы, происходящие при отверждении и связанные или с дефицитом в веществе водорода, необходимого для замедления формирования поперечных связей, или с наличием избыточного количества атомов хлора, серы и кислорода, способных связывать водород.

Формирование жесткой структуры после отверждения вещества препятствует в отсутствие внешнего воздействия структурной перестройке при нагревании. Структура основного вещества неграфитирующегося материала, нагретого до  $3000^{\circ}\text{C}$ , показана на рис. 14-5. Она соответствует состоянию, приближающемуся в результате поверхностной диффузии к равновесной форме дисперсных частичек, которая определяется минимумом свободной поверхностной энергии. Согласно правилу Вульфа [14-13] равновесная огранка состоит из поверхностей, перпендикулярных радиус-векторам, пропорциональным коэффициенту поверхностного натяжения. Время установления равновесной формы частички  $\tau \approx L^4/D_s$ , где  $L$  — размер частички и  $D_s$  — коэффициент поверхностной диффузии. По тем же причинам выше  $2500^{\circ}\text{C}$  приобретают огранку поры, не исчезающие при графитации.

Выше  $2500^{\circ}\text{C}$  в неграфитирующемся материале согласно данным электронно-микроскопических наблюдений и микродифракции наблюдаются три фазы: а) основная (пористая неграфитирующаяся), б) с морфологией частичек сажи и в) с морфологией графита. Дальнейший рост температуры приводит к росту графитовой

фазы. Микродифракция с частичек неграфитирующейся фазы свидетельствует о ее изотропной структуре. Частички графитовой фазы представляют собой дефектные монокристаллы (рис. 14-13) [14-14].



Рис. 14-13. Электронно-микроскопический снимок и микродифракция графитовой фазы, выделенной при нагреве до  $2800^{\circ}\text{C}$  из неграфитирующегося вещества,  $\times 25\ 000$  [14-14].

Установлено, что появление графитовой фазы связано с отложением конденсирующихся паров углерода. В неграфитирующемся материале оно всегда сопровождается уменьшением прочности. Это свидетельствует о том, что источником образования новой фазы являются сублимированные из основного вещества углеродные атомы.

### 14-3. ЛИНЕЙНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ ГРАФИТАЦИИ

Кривые линейных изменений спеченных образцов, полученные при нагревании до 2900°C, показывают их необратимый характер и ярко выраженную зависимость от температуры предшествующей обработки, вида используемого порошка и состава смеси, направления измерения и давления прессования [2-1].

**Влияние температуры предшествующей обработки.** Температура термообработки, предшествующей графитации, не только определяет первый перегиб кривых линейных изменений, но изменяет весь характер дилатометрической кривой. Из кривых на рис. 14-14 видно, что с ростом температуры прокаливания выше 900°C резко уменьшаются относительные изменения линейных размеров при графитации. Снижение усадки при графитации, как показано ниже, дезактивирует трехмерное упорядочение.

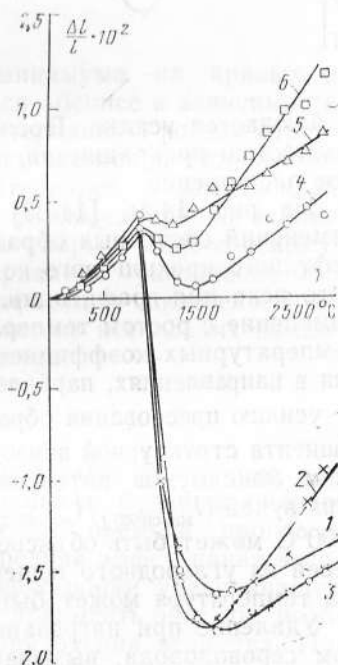


Рис. 14-14. Изменение линейных размеров образцов при графитации в зависимости от температуры прокаливания нефтяного крекингового кокса, °С.

1 — 600; 2 — 700; 3 — 900; 4 — 1100; 5 — 1500; 6 — 2200 [2-1].

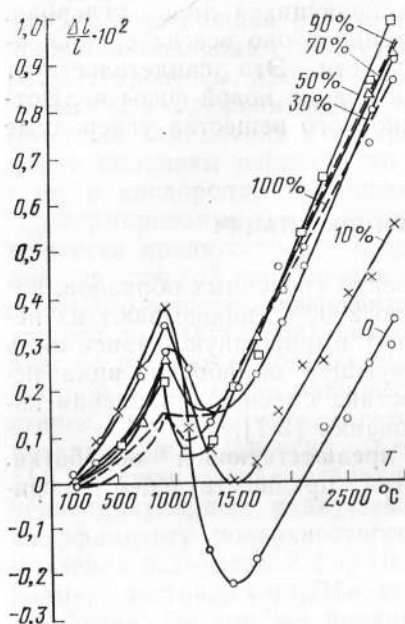


Рис. 14-15. Изменение линейных размеров образцов при графитации в зависимости от состава композиций нефтяной кокс — графит — связующее. На кривых указано содержание графита [8-1].

**Влияние вида углеграфитового материала.** Введение в смесь натурального графита заметно снижает усадку спеченных образцов при нагревании. На рис. 14-15 показаны линейные изменения в направлении, перпендикулярном прессованию образцов из смеси нефтяной крекинговый кокс — натуральный графит — связующее. В отсутствие графита

наблюдается усадка. После введения 10% графита она полностью прекращается, а после 1500°C растет линейное расширение.

На рис. 14-16 [14-33] показаны кривые линейных изменений спеченных образцов, изготовленных из смеси нефтяного крекингового кокса с 20% среднетемпературного пека при графитации. Обращает на себя внимание изменение с ростом температуры графитации отношения температурных коэффициентов относительного расширения в направлениях, параллельном  $\alpha_{\parallel}$  и перпендикулярном  $\alpha_{\perp}$  усилию прессования образцов. Изменения  $\alpha_{\perp}/\alpha_{\parallel}$  и коэффициента структурной анизотропии подтверждены отношением максимумов интенсивностей рассеяния рентгеновских лучей ( $I_{\text{макс}(002)\perp}/I_{\text{макс}(002)\parallel}$ ). Рост изотропности около 1400°C может быть объяснен интенсивным удалением примесей из углеродного вещества. Для других материалов эта температура может быть более высокой.

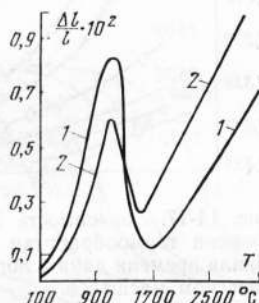
Удаление при нагревании сернистых газов, в основном сероводорода, вызывает деформацию в материале



в интервале 1400—2200°C [14-15]. Данное обстоятельство является, по-видимому, основной причиной наблюдаемых в интервале 1600—2000°C явлений разупорядочения структуры, обуславливающих протекание эндотермических процессов, снижение энтальпий, уменьшение плотности [14-16].

Обнаруживаемый на кривых линейных изменений минимум совпадает с появлением на кривых интенсивности рассеяния рентгеновских лучей отражения (112), (101). Возникает также трехмерный максимум (100), сдвинутый относительно двумерного максимума (10) в сторону больших углов.

Рис. 14-16. Кривые относительного расширения при графитации в направлениях, параллельном (1) и перпендикулярном (2) усилую прессования [14-33].



Интересной особенностью минимума на кривых  $\alpha$  является его перемещение по оси абсцисс в зависимости от текстуры графитируемого материала. С ростом структурной анизотропии минимум смещается в сторону более низких температур. У материалов с замедленной графитацией (на основе сажи) минимум кривой наблюдается выше 2700°C. Появление упорядоченного вещества в графитирующемся материале и увеличение его количества с температурой графитации свидетельствует о том, что этот материал состоит из нескольких компонентов, отличающихся по структуре.

#### 14-4. КИНЕТИКА ГРАФИТАЦИИ

Многочисленные данные свидетельствуют о том, что показатели графитации в несравнимо большей степени зависят от температуры, чем от времени процесса. Р. Франклин установила, что средняя эффективная энергия активации структурной перестройки увеличивается с ростом температуры и может превысить энергию, необходимую для дальнейшего упорядочения вещества. Интервалы вычисленной энергии активации находятся

в пределах 315 кДж/моль (начало процесса) — 1050 ± ±125 кДж/моль (окончание процесса) [10-4].

Как отмечалось выше, упорядочение не происходит гомогенно во всем объеме термически обрабатываемого вещества. Первые группы трехмерно упорядоченных пачек слоев могут возникать в отдельных кристаллитах, имеющих наименьшие геометрические и энтропийные ограничения для протекания указанного процесса.

Из показанных на рис. 14-17 кривых видно, что наименее выраженная зависимость  $\bar{c}/2$  от времени термообработки ( $t$ ) наблюдается при нагревании выше 2600°C. При этих температурах время достижения  $\bar{c}/2 = 0,338$  нм очень мало и все

Рис. 14-17. Зависимость  $\bar{c}/2$  от времени термообработки [10-4]. Шкала времени дана в логарифмическом масштабе.

изменения исследованы при значениях  $\bar{c}/2$  ниже указанного.

Использование метода суперпозиции позволяет получить зависимость  $\bar{c}/2$  от времени нагревания.

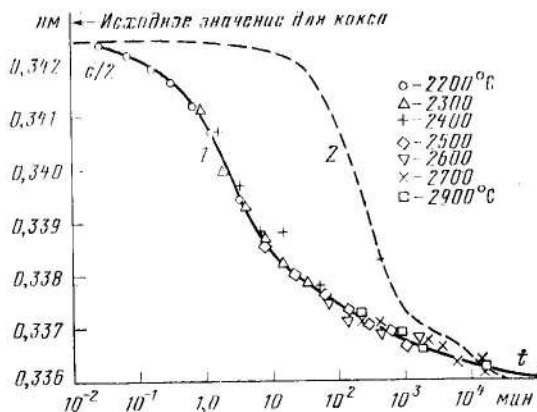


Рис. 14-18. Изменение  $\bar{c}/2$  со временем термообработки при 2500°C.

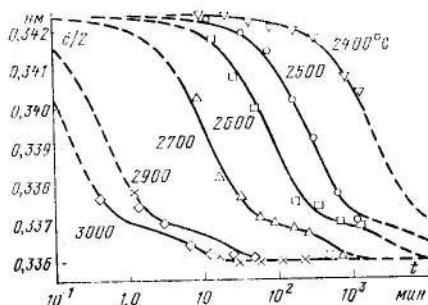
1 — нефтяной кокс; 2 — пиролитический углерод [10-4]. Значками указана температура предварительной термообработки.

Из кривых на рис. 14-18 видно, что нефтяной кокс графитируется с большей скоростью, чем пироуглерод, но сам процесс происходит в более широком интервале времени. Процесс структурной перестройки, носящий дискретный характер, может быть описан выражением [10-4]

$$\bar{c}/2 = \bar{d} = d_{\infty} + (\bar{d}_0 - d_{\infty}) \sum W_i \exp(-k_i t), \quad (14-8)$$

где  $\bar{d}_0$  и  $d_{\infty}$  — исходное и конечное значения межслоевого расстояния;  $W_i$  — частотный фактор;  $k_i$  — постоянная скорости графитации.

Рис. 14-19. Зависимость  $\bar{c}/2$  от времени изотермической обработки пироуглерода [10-4]. Шкала времени дана в логарифмическом масштабе.



То обстоятельство, что метод суперпозиции не может быть использован для кривых  $\bar{c} = f(\log t)$ , полученных при термообработке графитирующихся и неграфитирующихся материалов, свидетельствует о различных механизмах их структурной перестройки [14-10].

На рис. 14-19 показано изменение во времени значения  $\bar{c}/2$  для пироуглерода при различных температурах термообработки. Первая стадия процесса протекает при изменении  $\bar{c}/2$  примерно от 0,343 до 0,337 нм и вторая стадия при последующем уменьшении  $\bar{c}/2$  от 0,337 до 0,336 нм. Обработка в течение 15—30 мин при температурах выше 3000°C снижает  $\bar{c}/2$  до 0,3354 нм.

Полученные кинетические кривые позволяют, исходя из условий дискретности изменения  $\bar{c}/2$ , описать этот процесс следующим выражением:

$$\bar{c}/2 = \bar{d} = \bar{d}_2 + (\bar{d}_0 - \bar{d}_1) \exp(-k_1 t) + (\bar{d}_1 - \bar{d}_2) \exp(-k_2 t), \quad (14-9)$$

где  $\bar{d}_0$ ,  $\bar{d}_1$  и  $\bar{d}_2$  — межслоевые расстояния, исходное и конечное для стадии I и конечное для стадии II;  $k_1$  и  $k_2$  — константы скорости структурной перестройки при тем-

пературе  $T$ ;  $t$  — время обработки при данной температуре. Для исследовавшегося пироуглерода  $\bar{d}_0 = 0,3425$  нм;  $\bar{d}_1 = 0,3370$  нм;  $\bar{d}_2 = 0,336$  нм.

Другие виды пироуглерода соответствуют приведенному выражению при другом  $t$ , что связано с особенностями их исходной структуры.

На рис. 14-20 показана полулогарифмическая зависимость  $L_a$  от логарифма эквивалентного времени  $k_1 t$ , где

$$k_1 = 10^{14} \exp(-82\,000/T); \quad (14-10)$$

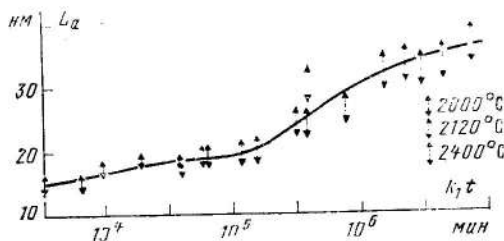
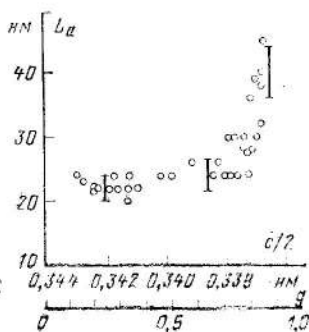


Рис. 14-20. Зависимость  $L_a$  от эквивалентного времени [см. формулу (14-10)] [14-8].

$T$  — температура термообработки, К;  $t$  — время нагревания, мин.

При температурах выше  $2500^\circ\text{C}$   $\log k_1$  намного больше  $\log t$  и, следовательно,  $\log k_1 t \approx \log k_1$ . Для температур, близких к  $2000^\circ\text{C}$ ,  $\log t$  намного больше  $\log k_1$  и  $\log k_1 t \approx \log t$ .

Анализ кинетических кривых графитации позволяет установить существенные отличия между зависимостями, полученными в интервале  $1500$ — $2000$  и выше  $2000^\circ\text{C}$ .



Из полученных на рис. 14-21 зависимостей  $L_a$  от  $\bar{d}/2$  видно, что, по-видимому, в первой стадии происходит в основном устранение дефектов в отдельных объемах, а во второй стадии рост  $L_a$ . Последнее находится в хорошей связи с ростом предпочтительной

Рис. 14-21. Зависимость  $L_a$  от  $\bar{d}/2$  [10-4].

ориентации вещества, например параметра  $m$ .

Основной причиной роста предпочтительной ориентации при графитации следует считать различие в ТК расширения для двух взаимно перпендикулярных направлений. Оно приводит при нагреве к напряжениям, приближенно определяемым из выражения

$$\sigma \approx \frac{\alpha_{\text{макс}} - \alpha_{\text{мин}}}{\frac{1}{E_{\text{макс}}} + \frac{1}{E_{\text{мин}}}}, \quad (14-11)$$

где  $\alpha_{\text{макс}}$  и  $\alpha_{\text{мин}}$  — максимальное и минимальное относительные удлинения при изменении температуры на  $\Delta T$ ;  $E_{\text{макс}}$  и  $E_{\text{мин}}$  — модули упругости в соответствующих направлениях.

После достижения определенных значений  $\Delta T$  наступает вязкое течение слоев и пакетов слоев в направлении достижения минимальной внутренней энергии, т. е. в направлении дальнейшего роста текстуры, наиболее ярко проявляющейся на второй стадии графитации (при  $\bar{c}/2 \leq 0,337$  нм). Текстура графитирующихся веществ оказывает важное влияние на кинетику графитации. Но наличие хорошо выраженной текстуры не является единственным фактором, определяющим течение процесса графитации. Так, пироуглерод и высокомодульные волокна имеют наиболее развитую текстуру среди углеграфитовых материалов. В то же время структурное упорядочение пироуглерода происходит труднее, чем у менее текстурированного нефтяного кокса, а высокомодульное волокно считается неграфитирующимся. По-видимому, показателем, ограничивающим влияние текстуры на графитируемость, следует считать размеры слоев  $L_a$ , причем слишком малые или большие размеры снижают возможности трехмерного упорядочения.

Функциональная зависимость между  $\bar{c}/2$  и  $L_a$  была установлена для хорошо графитирующихся веществ и сажи [10-4]

$$\bar{c}/2 = 0,3354 + \frac{B}{L_a}, \quad (14-12)$$

где  $B$  — постоянная. При  $B = 0,86$  нм и  $\bar{c}/2 = 0,344$  нм наблюдается минимальное значение  $L_a$ .

Таким образом, минимальное значение  $L_a$  находится в интервале 10—15 нм, ниже которого графитация не происходит.

С ростом температуры предварительной термообработки увеличивается эффективная энергия активации структурной перестройки. Так, предварительная обработка в интервале 1500—2000°C кокса из поливинилхлорида, полученного при 700°C, приводит к росту эффективной энергии активации с 630 до 1000 кДж/моль и к снижению скорости графитации [10-4].

Заметное влияние на кинетику графитации оказывает состав композиции. При применении хорошо графитирующегося порошка или натурального графита и связующего, дающего неграфитирующийся кокс, последний выше 2700°C заметно графитируется. Обратная картина наблюдается при графитации композиции из плохо графитирующейся порошковой части и хорошо графитирующегося связующего. Это объясняется пластической деформацией пленок связующего вследствие различий в линейных и объемных термических изменениях в порошковых частичках и связующем.

Выполненные кинетические исследования позволяют считать главными движущими силами структурной перестройки при графитации термически активируемые процессы вязкого течения и самодиффузии дефектов.

Процесс самодиффузии в графитовом монокристалле наблюдал М. Кантер [14-17]. Было установлено, что вследствие слоистой структуры диффузия в графите анизотропна. В направлении слоев она может протекать в результате непосредственного взаимодействия атомов.

Возможна также диффузия в промежуточные положения между слоями в результате движения атомов параллельно и перпендикулярно слоям. Измерения изотопным методом показали, что коэффициент диффузии углеродных атомов в интервале 1995—2347°C подчиняется закону Аррениуса.

Наблюдаемое под электронным микроскопом изменение конфигурации пор (вместо бутылкообразных поры становятся щелевидными) [2-1] может быть объяснено объемной диффузией избыточных вакансий и атомов от выпуклых участков поверхности к вогнутым.

Кроме того, при графитации происходит исчезновение отдельных пор, так называемое залечивание, что приводит к росту пикнометрической плотности при гра-

фитации. Залечивание поры может происходить: а) при ее расположении в одном структурном элементе — в результате повакансионного растворения в окружающей среде и последующего стока вакансий к внешней поверхности частички, б) с помощью диффузионно-вязкого течения, сопровождающегося перемещением центра тяжести окружающих блоков кристаллитов в направлении к центру поры, в) в результате пластического течения среды, связанного с термически активируемым перемещением дислокаций, или под действием приложенного извне давления. Залечивание поры в результате вязкого течения среды определяется из выражения [14-13]

$$R = R_0 - \frac{\theta}{\eta} t, \quad (14-13)$$

где  $R_0$  — начальный радиус поры;  $\theta$  — коэффициент поверхностного натяжения;  $\eta$  — динамическая вязкость среды.

Для некристаллических тел и качественно для кристаллических  $\eta$  определяется из выражения, предложенного Я. И. Френкелем [14-18]:

$$\eta = kTL^2/D\delta, \quad (14-14)$$

где  $\delta$  — межатомное расстояние;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура;  $D$  — коэффициент диффузии атомов;  $L$  — размер структурного элемента, относительно которого рассматривается диффузионно-вязкое течение.

Для кристаллических тел

$$\eta = kTL^2/D\Omega, \quad (14-15)$$

$\Omega = \delta^3$  — объем, занимаемый одним атомом.

Время полного залечивания поры

$$\tau = \frac{kTL^2}{D\Omega\gamma} R_0, \quad (14-16)$$

где  $\gamma$  — безразмерный параметр.

Залечивание межкристаллитной пористости является, по-видимому, одним из условий последующего образования трехмерно упорядоченных объемов. Так, графитация антрацитов протекает в следующей последовательности: 2000—2500°C — появление областей размером до 100 нм с плотной, лишенной микропор слоистой структурой, выше 2500°C — образование трехмерно упорядоченных объемов [14-19].

Выше отмечалось, что трехмерное упорядочение представляет собой не простое вращение плоских углеродных слоев, а постепенно прогрессирующее с температурой удаление дефектов.

Характерным является то, что вещества с худшей графитируемостью имеют меньшую эффективную энергию активации.

Приведенные Д. Фишбахом [10-4] данные об эффективной энергии активации  $\Delta E$  материалов, полученных при различных температурах, показывают значительно меньшую  $\Delta E$  для материалов, полученных при более низких температурах. Если считать, что последние имеют повышенную концентрацию дефектов, то объяснить меньшую  $\Delta E$  для них можно путем использования механизма самодиффузии как основного процесса структурной перестройки выше 1800—2000°C. Косвенным подтверждением того, что перестройка происходит по указанному механизму, служат данные [10-4] об относительной легкости введения бора в качестве атомов замещения в неупорядоченные графитирующиеся вещества по сравнению с трехмерно упорядоченным графитом.

Действие второго возможного механизма графитации — вязкого течения подтверждается значительно меньшей эффективной энергией активации пластической деформации выше 2400°C у графитирующихся материалов, у которых она равна  $1050 \pm 168$ , тогда как у неграфитирующегося стеклоуглерода она равна  $1218 \pm 210$  кДж/моль [14-3].

Скорость нагрева практически не оказывает влияния на изменение рентгенограмм. В то же время ряд физических свойств зависит от скорости подъема температуры графитации. Это объясняется различием ТК линейных изменений. При относительно медленном нагревании в определенном интервале температур происходит усадка, которая не наблюдается при быстром нагреве. При очень высоких скоростях нагрева в отдельных случаях может происходить рост пористости, в результате чего сохраняются замкнутые поры, снижающие контактную поверхность материала и соответственно ряд физико-механических свойств.

Наиболее заметное влияние на свойства скорость нагрева оказывает при малом времени выдержки при максимальной температуре. Скорость охлаждения также



оказывает влияние на структуру графитированных материалов [2-1]. Быстрое охлаждение нефтяного кокса, графитированного при 2580°C, уменьшает на 60% интенсивность пика (112) и на 5% увеличивает его полуширину [14-20].

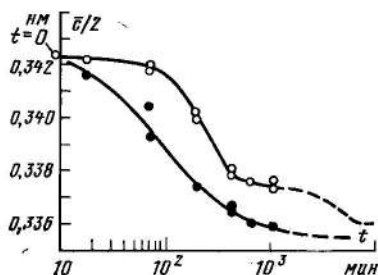
#### 14-5. ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ГРАФИТАЦИИ

##### а) Давление

Выше отмечалось влияние анизотропии ТК линейного расширения на внутренние напряжения и как следствие этого на вязкое течение вещества, которое приводит к последовательному предпочтительному росту ориентации слоев, увеличению  $L_a$  и трехмерному упорядочению.

Рис. 14-22. Влияние растяжения на  $\bar{c}/2$  пиролитического углерода в зависимости от времени термообработки при 2600°C.

● — деформированные; ○ — недеформированные образцы [10-4]. Шкала времени дана в логарифмическом масштабе.



Влияние растяжения при 2600°C на ускорение структурной перестройки на первой стадии графитации показано на рис. 14-22. Из рисунка видно, что приложение внешней нагрузки устраняет плато на кривой зависимости  $\bar{c}/2$  от времени графитации. Снижение нагрузки вызывает менее выраженные изменения кинетических кривых графитации.

Уменьшение при термопластической обработке  $\bar{c}/2$ , как правило, сопровождается ростом  $L_a$  и текстуры материала. Деформация при сжатии также ускоряет графитацию [14-2].

Экспериментальные данные показывают, что эффект приложения давления связан не с возникновением внутренних напряжений, а с ползучестью материала. В результате ползучести возникает предпочтительная ориентация слоев перпендикулярно прилагаемому давлению. Эффективное влияние деформации на графитацию

наступает только после достижения определенных ее значений, когда наблюдается резкое снижение  $\bar{c}/2$ . Это связано с тем, что при скольжении создается наиболее благоприятная для трехмерного упорядочения укладка отдельных слоев (удаление микропор, межслоевых атомов, вакансий, рост пикнометрической плотности, образование текстуры, сближение слоев).

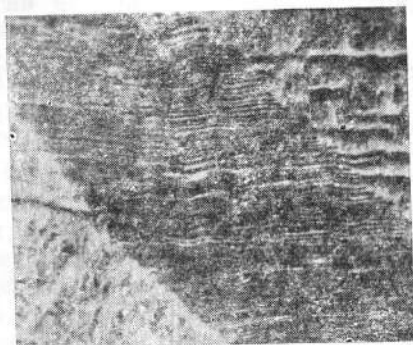


Рис. 14-23. Полосы деформации в высокотемпературном пироуглероде. Сканирующий электронный микроскоп,  $\times 300$  [14-21].

А. С. Котосову, В. А. Винникову, В. И. Фролову и Б. Г. Остронову [14-34] удалось показать, что после прессования образцов из неграфитирующей терморезистивной фенолфурфуролформальдегидной смолы ФМ-2 под давлением 20 МПа при 400—600°C можно получить хорошо графитирующийся при 2300°C материал (табл. 14-2).

Таблица 14-2

Влияние давления на графитируемость смолы ФМ-2

Температурные интервалы приложения давления, °С	Магнитная восприимчивость $\bar{\chi}$ , $10^{-6}/(4\pi) \text{ г}^{-1}$	Анизотропия $\bar{\chi} = \chi_{\text{I}} - \chi_{\text{II}}$ , $10^{-6}/(4\pi) \text{ г}^{-1}$	Межслоевое расстояние $d_{002}$ , нм	Высота кристаллитов $L_{c002}$ , нм
Без давления	3,3		0,347	5
200—400 и 600—2300	3,7	0,8	0,342	5
400—600	5,8	12,9	0,337	35

По данным [14-35] приложение нагрузки при термомеханической обработке порошкового материала при температурах выше  $2600^{\circ}\text{C}$  в отсутствие пресс-формы обуславливает увеличение пластической деформации частиц и повышает рост анизотропии материала.

Как показали наблюдения в сканирующем электронном микроскопе, в результате одноосного сжатия в высокотемпературном пироуглероде возникают полосы деформации (рис. 14-23). Они располагаются под углом  $45 \pm 10^{\circ}$  относительно плоскости осаждения и имеют многочисленные расслоения по плоскости базиса. Электрон-

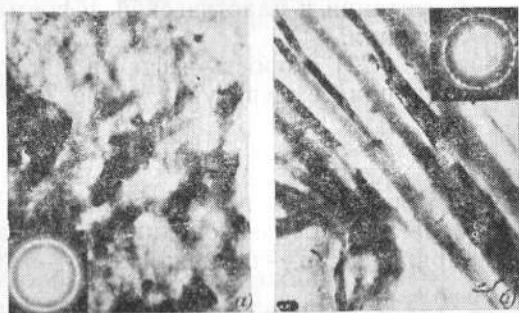


Рис. 14-24. Электронно-микроскопический снимок материала из недеформированной части образца (а) и из полосы деформаций (б)  $\times 20\,000$  [14-21].

но-микроскопические исследования образцов на просвет, микродифракционный анализ недеформированных участков и полосы деформации позволили обнаружить существенные различия между деформированными и недеформированными участками. В то время как в недеформированных участках полностью сохраняется слоистая структура пироуглерода (рис. 14-24,а), в частичках из полосы деформации наблюдается (рис. 14-24,б) блочная структура и ориентированные примерно под одним углом микрополосы с повернутыми относительно недеформированной части базисными плоскостями.

На микродифрактограммах недеформированных участков наблюдаются размытые линии (10) и (11), а в частичках из полос деформации видны модулированные линии (100) и (101), (110) и (112), состоящие из точечных рефлексов. Данные рентгеноструктурного

анализа также позволили установить значительные структурные изменения, наблюдаемые после появления полос деформации.

	$\bar{c}/2$ , нм	Отношение интенсивностей линий (112)/(110)
Недеформированные участки	0,341	0,34
Полосы деформации . . . . .	0,337	0,83

Перемещение углеродных слоев под действием сдвиговых напряжений, как показано выше, вызывает упорядочение структуры уже при комнатных температурах. Согласно имеющимся данным эффективные энергии активации, графитации и пластической деформации имеют близкие значения.

По данным [14-22] скорость деформации стеклоуглеродного волокна при температурах выше 2500°C

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right), \quad (14-17)$$

где  $\Delta H$  — эффективная энергия активации, равная  $1226 \pm \pm 201$  кДж/моль;  $A$  — предэкспоненциальный фактор;  $\sigma$  — сдвиговое напряжение;  $n$  — постоянная;  $R$  — газовая постоянная.

Очевидно, что деформация оказывает большее влияние на предэкспоненциальный фактор  $A$ , чем на  $\Delta H$ . Это может быть объяснено прямым воздействием деформации на дефекты, которые определяют состояние неупорядоченной структуры. Результатами такого воздействия по аналогии с полимерными кристаллами могут быть разрыв поперечных связей, вытяжка в ориентированное состояние слоев, выпрямление последних, ликвидация отдельных границ между кристаллитами. Все эти изменения способствуют графитации.

Поскольку графитация связана с уменьшением объема, гидростатическое сжатие должно ускорять протекание этого процесса.

Т. Нода и Г. Като [14-23] показали, что графитирующиеся образцы из коксов поливинилхлорида, нефтяных остатков и каменно-угольной смолы, нагретые под давлением, показали резкое падение  $\bar{c}/2$  вблизи 1500°C. Неграфитирующийся стеклоуглерод графитируется в отдельных объемах (гетерогенно) под давлением  $10^3$  МПа в результате трехминутной выдержки при 2600°C. При 2800°C и давлении  $10^3$  МПа значения  $\bar{c}/2$  неграфитирующегося стеклоуглерода и графитирующегося поливинил-

хлориды становятся одинаковыми (около  $0,336$  нм), в то время как  $\bar{c}/2$  стеклоглерода при  $3000^\circ\text{C}$  без приложения давления равнялось  $0,34$  нм.

Из показанных на рис. 14-25 кривых видно, что графитация кокса из поливинилхлорида и стеклоглерода под давлением происходит в три стадии. Для стеклоглерода каждая из стадий определяется достижением следующих значений  $\bar{c}/2$ : 1)  $0,343$  нм ( $1500\text{--}1600^\circ\text{C}$ ); 2)  $0,338$  нм (выше  $2000^\circ\text{C}$ ) и 3)  $0,336$  нм (около  $2600^\circ\text{C}$ ). Графитация под меньшими давлениями ( $300$  и  $500$  МПа) после достижения значений  $\bar{c}/2 \leq 0,3425$  нм происходит с четко выраженной гетерогенностью. Это видно из кривой рассеяния рентгеновских лучей по образованию двух максимумов интенсивности линии (002), один из которых соответствует  $\bar{c}/2 = 0,3425$  нм и другой  $0,336$  нм.

С ростом времени или температуры термообработки содержание графитового компонента увеличивается. Приложение давления меньше  $300$  МПа изменяет характер кинетических кривых графитации. Это свидетельствует о существовании нижнего предела напряжения, до достижения которого деформации не происходит и влияния давления не обнаруживается.

Ниже показано, что при уменьшении давления газовой среды снижастся парциальное давление кислорода или других газов, активно участвующих в структурной перестройке углеродного вещества (см. § 14-7).

Начало двухфазной графитации кокса из фенолформальдегидной смолы под давлением  $500$  МПа обнаружено [14-23] при  $1200^\circ\text{C}$ . Характерно, что графитация под давлением не графитирующихся в нормальных условиях коксов проходит при более низких температурах и образуется большее количество графитовой фазы по сравнению с хорошо графитирующимися коксами. Интересно наблюдение А. Оберлин [14-19], отметившей образование графитового компонента при двухфазной графитации только на поверхности порошковых частичек, что сходно с механизмом роста металлических усов на напряженной поверхностной пленке.

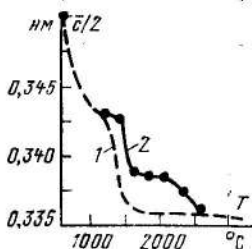


Рис. 14-25. Изменение  $\bar{c}/2$  кокса из поливинилхлорида (1) и стеклоглерода (2) в зависимости от температуры. Давление  $1000$  МПа, выдержка  $3$  мин [14-23].

Следует особо отметить, что эффективность влияния горячей деформации на структуру все более уменьшается по мере роста температуры предварительной термообработки [14-25].

Кинетические кривые изменения содержания графитовой фазы при нагревании под давлением кокса из поливинилхлорида, полученного при 700, 1700 и 2000°C, показаны на рис. 14-26. Рост температуры предвари-

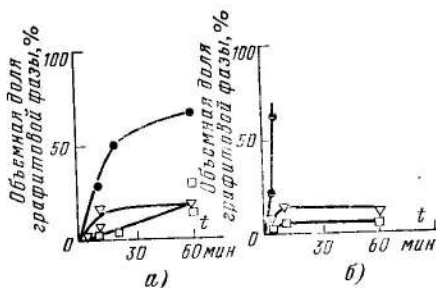


Рис. 14-26. Изменение содержания графитовой фазы в коксе из поливинилхлорида от времени нагрева при давлении 500 МПа. Кривые для трех образцов, полученных при 700°C (·), 1700°C (∇) и 2000°C (□) [14-25].  
а — 1490°C; б — 1800°C.

тельной термообработки определяет, по-видимому, снижение способности к вязкому течению углеродистого вещества (см. § 14-3). У материалов, предварительно термообработанных при 3000°C, последующая термопластическая обработка при 2650°C не вызывает изменений в трехмерном упорядочении.

## б) Минеральные добавки

Влиянию минеральных добавок на графитацию большое внимание уделялось еще при первых исследованиях получения искусственного графита. Предполагалось, что образование графита возможно только в результате непрерывного разложения карбидов, в основном бора, железа и кремния. В дальнейшем точка зрения о разложении карбида, как о единственном механизме структурной перестройки, была экспериментально опровергнута. Вместе с тем влияние минеральных добавок на гра-

фитацию не только не отрицается, а в последние годы находит новые подтверждения.

В [14-26] сообщается о значительном повышении способности нефтяного кокса к графитации в интервале 1800—2100°C при добавлении в него силикатных минералов (серицита, каолинита). Т. Нода [14-24] обнаружил появление графитовой составляющей при нагревании до 800—1100°C кокса из поливинилхлорида под давлением 300 МПа в присутствии фтористого кальция и гидроксида кальция. Роль указанных компонентов сводится не только к последовательному образованию и разложению карбидов и к выделению графита из пересыщенных твердых растворов металлов, но и к селективному взаимодействию с различными структурными дефектами.

Известно значительное количество карбидов и карбидообразующих металлов, ускоряющих графитацию. Подробные исследования показали [14-26], что основным механизмом ускоряющего влияния на графитацию указанных добавок является селективное растворение в их расплавах неупорядоченного углерода и выделение из пересыщенных растворов графита.

Электронно-микроскопические наблюдения [14-27] позволяют считать, что действие расплава сосредоточивается на границах углеродных пачек, вследствие чего последние способны к переориентации в жидком расплаве. В результате углеродные пачки, взаимно ориентируясь, приобретают способность к последовательному росту и образованию графитовой структуры. Предпочтительность растворения структурно неупорядоченного углерода объясняется его повышенной по сравнению с упорядоченным углеродом свободной энергией.

Жидкие насыщенные растворы ванадия, никеля, циркония и железа не растворяют графитовые чешуйки, но активно взаимодействуют с пироуглеродом и стеклоуглеродом [14-26]. Расплавленные карбиды согласно данным микроструктурных исследований диффундируют при 1400—2700°C в пору углеродного вещества, растворяют неупорядоченный углерод и выделяют его в виде полых сферических образований или графитовых чешуек. Скорость взаимодействия определяется структурой пор, дисперсностью карбидных добавок, вязкостью карбидного расплава, смачиваемостью углеродных поверхностей этим расплавом. Скорость рассматриваемых процессов

определяется также условиями образования трехмерно упорядоченного углерода [14-6]. Верхний температурный предел действия добавок определяется температурой их интенсивного испарения.

В [14-36] установлено, что эвтектические расплавы на основе железа, никеля, титана, циркония, хрома, бора и ряда других элементов, а также тройные эвтектические расплавы этих элементов с углеродом при взаимодействии с углеродом обнаруживают ускоренное испарение углерода с поверхности расплава при сохранении без изменения количества углерода в расплаве. Выделяющийся при испарении углерод отличается высокой степенью трехмерного упорядочения ( $\bar{c}/2=0,3354$  нм). Обнаруженный эффект прекращается при перегреве эвтектики на 150—200°C выше температуры ее плавления, т. е. после начала интенсивного испарения самой эвтектики.

Кристаллизация углерода возможна при диффузии частичек никеля размером 1,0—1,6 нм в объеме аморфной пленки углерода при 650°C, т. е. на 700°C ниже температуры эвтектики Ni—C (1318°C) [14-28]. Возможно, что в наблюдавшихся условиях температура плавления была снижена вследствие высокодисперсного состояния реагирующих частичек. Наблюдения в электронном микроскопе показали, что частичка никеля, перемещаясь в аморфной пленке напыленного углерода, оставляет за собой графитовые частички с плоскостью базиса, параллельной направлению движения.

Уменьшение содержания карбида ниже определенного минимума приводит к образованию двухфазной структуры: графитированной ( $\bar{c}/2 \approx 0,335$  нм) и неграфитированной ( $\bar{c}/2 \geq 0,340$  нм). Никель не образует устойчивых карбидов. Его способность ускорять графитацию объясняется образованием твердых пересыщенных растворов углерода и последовательным выделением из них графита. Те неорганические добавки, в которых не растворяется углерод, не оказывают каталитического влияния на графитацию.

В связи с тем, что многократно было подтверждено возникновение жидких расплавов карбидов и установлено образование около 2850°C жидких эвтектик углерод — карбид циркония [14-29, 14-38], можно предположить и другой механизм действия добавок. Он связан с резким повышением пластичности углеграфитовых ма-



Физико-механические свойства легированных материалов [14-37]

Свойства	С-Zr-Si	С-П-В	С-П-В	С-В	Графит ГМЗ
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	2170—2220	2140—2200	2160—2200	2060—2120	1700
Пористость по водопоглощению, %	0,1	0,1	0,2	0,15	24
Прочность при сжатии (20°C), МПа	80—100*	70—95	80—90	90—105	35,4
	40—50	40—50	40—50	50—55	37,5
Прочность при изгибе (20°C), МПа	15—22	15—20	15—19	20—22	—
	40—55	40—50	40—50	35—42	19,4
Модуль упругости (20°C), ГПа	5—6	5—6	—	10—12,5	4,68
	25—30	25—30	—	32—37	—
	6—8	6—8	6—8	8—11	16,5
	2—3	2—3	2,5—3,5	4,5—5,8	—
Удельное электрическое сопротивление, мкОм·м	8,5—12,0	8,5—12,0	10,0—10,5	8,7—9,3	—
Температурный коэффициент расширения, 10 <sup>-6</sup> °С <sup>-1</sup> :	2,0—3,5	2,5—3,0	1,6—2,45	1,9—2,3	—
при 1000°C	12,0—14,0	13,5—16,7	13,7—14,2	12,5—12,9	5,1
при 2500°C	2,5—4,0	2,5—3,6	2,0—3,0	2,7—3,2	5,8
	116,3—174,45	116,3—174,45	81,4	58,15	51,2
Коэффициент теплопередачи при 20°C, Вт/(м <sup>2</sup> ·К)	290,75—348,9	232,6—290,75	174,4	93,04	72,1

\* В числителе приведены свойства в изгибе, в знаменателе — в перпендикулярном.

териалов в присутствии жидких расплавов вследствие адсорбционного эффекта понижения прочности (эффект Ребиндера). Повышение пластичности активирует вязкое течение — движущую силу графитации.

Приведенные выше обстоятельства явились основой создания легированных углеграфитовых материалов с добавками в исходную шихту до 10% титана, циркония (наиболее часто [14-38]), кремния, бора и прессования смесей выше 2000°C [14-37]. Некоторые свойства этих материалов показаны в табл. 14-3.

Значительное улучшение ближнего порядка в неграфитирующихся материалах наблюдается при использовании добавок, способных к образованию межслоевых соединений. Возможно также их каталитическое влияние на образование окиси углерода и на ее разложение с выделением графитовых частичек, так как было показано [14-26] влияние никеля на образование графитовых осадков при разложении CO.

Особое место в исследованиях влияния добавок на графитацию занимает бор. В ряде работ [2-1] было показано, что небольшие добавки бора значительно снижают электрическое сопротивление углеграфитовых материалов и изменяют температурный коэффициент сопротивления от отрицательного к положительному с переходом через нуль. Подобным образом изменяются коэффициент Холла, термо-э. д. с., средняя магнитная восприимчивость. В данном случае бор может рассматриваться как акцепторная добавка, входящая в состав углеродных веществ без соблюдения правила стехиометрии. Акцепторное действие бора проявляется уже после введения его в материал в количестве сотых долей процента. Оно заключается в захвате электронов, принадлежащих углеродным атомам и в разрыве валентных связей между атомами углерода. Последнее обстоятельство активирует перестройку структуры при графитации. Электронно-микроскопические исследования материалов, легированных бором, позволяют обнаружить дислокационные петли.

Бор, по-видимому, единственный элемент, способный к образованию твердого раствора замещения в углероде<sup>1</sup>, что достигается при условии, когда исходное угле-

---

<sup>1</sup> Имеющиеся в литературе данные об образовании твердых растворов кремния в углероде обоснованы недостаточно.

родное вещество обрабатывается до температур, меньших температуры легирования бором.

Из рис. 14-27 [14-30] видно, что максимальное количество бора в твердом растворе углерода (2,35% атомных) содержится при 2350°C. С увеличением содержания бора в твердом растворе наблюдается непрерывное увеличение параметра  $a$  и уменьшение  $c$ . В избыточном количестве бор в виде  $B_4C$  занимает положение между слоями, увеличивая  $c/2$ .

Образование твердого раствора замещения может происходить только при условии существования вакансий атомов в углеродных плоскостях. Очевидно, что образование твердого раствора замещения способствует самодиффузии вакансий («дырок»). При определенных условиях диффузия вакансий вызывает образование вакансионных петель или исчезновение вакансий на поверхности поры. Это приводит к ликвидации дефекта при нагреве выше 2000°C, а также активирует перестройку структуры. Последнее проявляется, в частности, в резко повышенной пластической деформации после легирования бором пироуглерода [10-4], материала на основе нефтяного кокса [14-31], углеродного волокна. Это обстоятельство, способствуя развитию текстуры, приводит к росту модуля упругости углеграфитовых материалов. Заметное влияние на пластичность и электрофизические характеристики материалов оказывает бор в интервале соотношений  $B:C=10^{-3}:10^{-2}$ , что соответствует массовой доле бора 0,1—1,0%.

Эффективность действия бора при температурах легирования выше 2500°C снижается, что объясняется сегрегацией атомов бора, а возможно, и частичным его удалением [14-16]. Последнее подтверждается изменением  $\bar{c}/2$  в борированном материале в зависимости от температуры. Выше 2500°C наблюдается рост  $\bar{c}/2$ , свидетельствующий о возвращении к параметрам решетки графита в связи с удалением атомов бора.

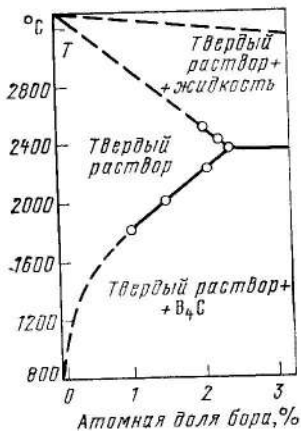
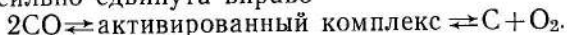


Рис. 14-27. Диаграмма состояния бор—углерод [14-30].

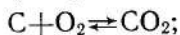
## в) Внешняя среда

Внешняя среда играет заметную роль в формировании структуры при графитации. При нагревании в вакууме степень графитации ниже, чем достигаемая при атмосферном давлении. Причиной замедления графитации в вакууме представляется уменьшение содержания кислорода во внешней среде, поскольку аналогичное поведение материала наблюдается в хорошо очищенной от примесей нейтральной среде.

В работе автора [2-1] было показано, что введение в нейтральную атмосферу до 1% кислорода и углекислого газа вызывает появление на рентгенограммах графитированных при 2200°C сажепечковых образцов четко выраженной линии (112) и раздвоение линий (101) и (100) при условии, что введение их начато при комнатной температуре и продолжалось до 700 или 2500°C. Последнее свидетельствует о гетерогенном характере графитации указанных образцов в присутствии кислорода и углекислого газа. Если введение кислорода и углекислого газа начать при температуре выше 700°C, то он не влияет на изменение структуры материала, так как известно, что реакция разложения окиси углерода до 700°C сильно сдвинута вправо



Образование окиси углерода возможно при взаимодействии кислорода с углеродом



Способность продуктов разложения к трехмерному упорядочению может быть объяснена ориентационным эффектом осаждения углеродных пленок. Х. Акамату и К. Сато показали, что углерод, полученный при каталитическом разложении окиси углерода, имеет упорядоченную структуру [14-26].

### 14-6. ГАЗОТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

Термическое рафинирование в защитной среде или очистка материалов от примесей при нагревании и одновременном применении рафинирующих газов — хлора и фтора [2-1] широко применяется в промышленности.

Спектральная чистота материалов достигается или при нагревании в вакууме порядка 1,3 кПа или в результате газотермической очистки.

Содержание примесей в электродах после различных видов обработки показано в табл. 14-4. Поскольку очистка смесью хлора и фтора представляет собой диффузионный процесс, ее действие ограничено во времени скоростью диффузии газов. Рекомендуемый режим обработки показан в книге [2-1]. При нагревании в интервале 1000—3000°C происходит восстановление окислов элементов и образование карбидов.

Таблица 14-4

**Влияние атмосферы печи на содержание примесей в электродах**

Примеси	Массовая доля примесей, %				
	до обработки	после обработки при 3000°C в атмосфере			
		азота	фтора	моноклордифторметана	дихлордифторметана
Бор	$10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	—
Кремний	$10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-4}$		$5 \cdot 10^{-4}$	—
Магний	$10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-5}$		$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Железо	$10^{-1}$	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено
Медь	$10^{-3}$				
Кальций	$10^{-2}$				
Алюминий	$10^{-2}$				
Марганец	$10^{-3}$				
Свинец	$10^{-3}$				

Разрушение и удаление труднолетучих и высококипящих соединений осуществляются путем их галогенирования. Наиболее эффективно оно происходит при температурах 2000—3000°C, причем с ростом температуры содержание примесей снижается. Фторирование ниже 1900°C недопустимо, так как при этих температурах фтор вступает в реакцию с углеродом с образованием фторуглеродных соединений.

При обработке хлором на спектрограмме не обнаруживаются линии кремния и магния. Содержание бора снижается до  $8 \cdot 10^{-5}\%$ . Сохраняются в материале также остатки примесей ванадия и титана, так как точки плавления карбидов бора, ванадия и титана равны соответственно 2350, 2750 и 3140°C.

Присутствие магния на спектрограмме образцов, обработанных смесью хлора и фтора, объясняется повышенной температурой кипения фторида магния (2260°C) по сравнению с его хлоридом (1412°C). Удаление бора в пределах разрешающей способности спектрографа

достигается после нагревания в смеси хлора и фтора, полученной в результате диссоциации дихлордифторметана при температурах выше 1000°C. Очевидно, что разрушение карбида бора происходит в основном в результате его фторирования, поскольку образование хлоридов в присутствии фтора представляется маловероятным.

Особо следует остановиться на вопросах термического рафинирования натуральных графитов и регулирования содержания золы в электрографитированных электрошетках.

Для сохранения постоянства контактной поверхности в промежуточном слое, разделяющем электрошетки и коллектор или контактное кольцо электрической машины, необходимо сохранение в составе щеток определенного количества зольных примесей (несколько десятых долей процента), в том числе карбидов (несколько тысячных долей процента).

Е. Веге [14-32] процесс удаления зольных примесей описывает выражением

$$c = c_0 \exp(-k\sqrt{t}), \quad (14-18)$$

$c$  — содержание зольных примесей, достигаемое за время рафинирования  $t$ ;  $c_0$  — исходное содержание зольных примесей;  $k$  — постоянная скорости обеззоливания.

Это уравнение требует корректировки в связи с влиянием на рафинирование объема загрузки, условий взаимодействия с окружающей средой, времени охлаждения, определяющего возможность конденсации паров зольных примесей в рафинируемом материале и обратимого образования карбидов.

В настоящее время подбор времени и температуры, необходимых для очистки и регулирования содержания примесей, проводится опытным путем. Верхняя температурная граница рафинирования натуральных графитов ограничивается температурами, при которых не происходит термического разрушения структуры.

## Список литературы

- B-1. Acheson E. G. Graphite, its formation and manufacture. — J. Frank. Inst., 1899, p. 475.
- B-2. Carre F. Sur la fabrication de conducteurs en charbon pour la lumière électrique. — Compt. rend, 1877, Feb. 19, p. 346—348.
- 1-1. Ребиндер П. А. Современные проблемы коллоидной химии. — Коллоидный журнал, 1958, № 5, с. 527—538.
- 1-2. Herdan G. Small particle statistics. New York: Academic Press, 1960.
- 2-1. Фиалков А. С. Формирование структуры и свойств углеродистых материалов. М.: Металлургия, 1965.
- 2-2. Ребиндер П. А. Адсорбционные слои и их влияние на свойства дисперсных систем. — Известия АН СССР, ОМОН, Серия химическая, 1936, № 5, с. 639—706.
- 2-3. Горпиненко М. С., Санников А. К., Сухоруков И. Ф. Влияние дисперсности тонкого помола нефтяных коксов на структуру и свойства пекококсовых композиций. — В кн.: Вопросы технического прогресса в электродной промышленности. Челябинск, 1971, № 3, с. 70—79.
- 2-4. Емельянов А. Н., Сюняев З. И., Долматов Л. В. Аналитический метод определения расхода связующего для приготовления анодной массы. — Цветные металлы, 1970, № 10, с. 42—45.
- 2-5. Малинский Ю. М. О влиянии твердой поверхности на процессы релаксации и структурообразования в пристенных слоях полимеров. — Успехи химии, 1970, т. 29, № 8, с. 1511—1535.
- 2-6. Mack Ch. Physical properties of asphaltens in thin films. — Industrial and Engineering Chemistry, part 1, 1957, vol. 49, № 3, p. 422—427.
- 2-7. Mallison H. Zur Frage der Verteilung des Pechs im Steinkohlenbrikett. — Brennstoff-Chemie, 1958, Bd 39, № 1/2, S. 13—14.
- 2-8. О формировании пластических свойств анодной массы/ Янко Э. А., Лазарев В. Д., Анохин Ю. М., Потапова В. И. — Цветные металлы, 1972, № 10, с. 33—36.
- 2-9. Бикерман Я. О. Новые представления о прочности адгезионных связей. — Успехи химии, 1972, т. 41, № 8, с. 1431—1464.
- 2-10. Lewis J. V. Thermal gas reaction. — In: Modern aspects of graphite technology. London: Academic Press, 1970.
- 2-11. Колбановская А. С., Михайлов Н. В. Исследование структурно-механических свойств битумов различного происхождения. — Коллоидный журнал, 1961, № 6, с. 718—725.
- 2-12. Липатов Ю. С. Физико-химия наполненных полимеров. Киев: Наукова думка, 1967.
- 2-13. Greenhalgh E. and Moyses M. E. Contact angle of pitch on carbon surfaces. — In: Third conference industrial carbon and graphite. London: Society Chemical Industry, 1970, p. 539—549.

2-14. **Mason C. R.** Correlation between pitch binder properties and properties of Soderberg electrodes. — *Fuel*, 1970, vol. 49, № 2, p. 165—174.

2-15. **Емельянов А. Н.** Исследование влияния технологических параметров на качество обогороженных нефтяных коксов и расход связующего при изготовлении из них анодной массы. — Автореферат на соискание ученой степени канд. техн. наук. Уфа, 1969. В надз. Уфимский нефт. институт.

2-16. **Папков С. П., Куличихин В. Г.** Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.

2-17. **Сюняев З. И.** Облагораживание и применение нефтяного кокса. М.: Химия, 1966.

2-18. **Jakob R. R.** Coke quality and how to make it. — *Hydrocarbon Process.*, 1971, vol. 50, № 9, p. 132—136.

2-19. **Brooks J., Taylor G.** The formation of graphitizing carbons from the liquid phase. — *Carbon*, 1965, vol. 3, № 2, p. 185—193.

2-20. **White J. Price R. J.** The formation of the mesophase microstructure during pyrolyses. — *Carbon*, 1974, vol. 12, № 3, p. 321—334.

2-21. **Образование мезофазы и спектры ЭПР при низкотемпературной карбонизации графитирующихся веществ/ Фиалков А. С., Тянь Л. С., Самойлов В. С., Смирнов Б. Н.** — Доклады АН СССР, 1971, т. 198, № 3, с. 649—650.

2-22. **Fitzger E., Mueller K., Schaefer W. N.** The chemistry of the pyrolytic conversion of organic compounds to carbon. In: *Chemistry and Physics of Carbon*. Ed. by P. L. Walker, vol. 7, New York: M. Dekker Inc., 1971, p. 237—383.

2-23. **Formation de la texture des cokés de houilles et de brais etude par solubilité et par microscopie/lnhatowicz M., Chiche P., Declint J. a. o.** *Carbon*, 1966, vol. 4, № 1, p. 41—50.

2-24. **Исследование влияния технологических параметров на качество кокса/Гимаев Ф. Н., Сюняев З. И., Губайдуллин В. З. и др.** — В кн.: Проблемы развития производства электродного кокса. Уфа, 1975, с. 99—105.

2-25. **Evans E. L., Jenkins J. L., Thomas J. T.** Direct electron microscopic studies of graphitic regions in heat treated coals and coal extracts. — *Carbon*, 1972, vol. 10, № 5, p. 637—642.

2-26. **Mantell Ch. U.** *Carbon and graphite handbook*. New York: Interscience Publishers, 1968.

2-27. **Медведева М. И.** Зависимость компонентного состава золы нефтяных коксов от качества сырья коксования и исходной нефти. — *Химия и технология топлив и масел*, 1974, № 12, с. 24—28.

2-28. **Беляев А. И., Жемчужникова Е. А.** Микроскопический анализ углеродистых материалов и электродов. М.: Металлургиздат, 1957.

2-29. **Влияние карбондов на структуру пиролизных коксов и на свойства графитовых изделий из них/Глаголева О. Ф., Синельников Л. З., Николаев А. И., Смирнов Е. В.** — *Химия и технология топлив и масел*, 1972, № 2, с. 20—23.

2-30. **Смирнов Б. Н., Фиалков А. С.** Микроскопические исследования структуры нефтяных коксов. — *Химия твердого топлива*, 1970, № 1, с. 155—156.

2-31. **Применение катодного травления для выявления структуры углеродистых материалов/Фиалков А. С., Смирнов Б. Н., Архипкина З. Н., Орлов В. И.** — Заводская лаборатория, 1968, т. 34, № 7, с. 814—817.



2-32. Касаточкин В. И. Переходные формы углерода. — В кн.: Структурная химия углерода и углей. М.: Наука, 1969, с. 7—16.

2-33. Кусакин Н. Д., Вяткин С. Е., Аверина М. В. Структурные модификации углеродного материала нефтяных пиролизных коксов. — Цветные металлы, 1965, № 10, с. 59—62.

2-34. Ощепкова Н. В. Разработка и применение микроскопических методов для исследования процессов формирования структуры углеграфитовых материалов: Автореф. на соискание ученой степени канд. хим. наук, М., 1966. В надз. МХТИ им. Д. И. Менделеева.

2-35. Effect of different cokes on physical properties of graphitized carbon plates/Walker P. L., Rusinko F., Rakszawski J. F., Liggett L. M. In: Proceedings 3d conference on carbon. London: Pergamon Press, 1959, p. 643—658.

2-36. Модифицирование каменноугольных пеков химически активными добавками/Демидова А. И., Лютикова Г. И., Суходровская К. А. — В кн.: Труды ин-та горючих ископаемых. М.: Недра, 1972, т. 28, вып. 1, с. 119—130.

2-37. Зеленкин В. Г., Гофтман М. В., Сухоруков И. Ф. Влияние химических реагентов на выход и физико-химические свойства пекового кокса. — Цветные металлы, 1968, № 11, с. 64—68.

2-38. Смирнов Б. Н., Фиалков А. С. Микроскопические исследования структуры пекового кокса и некоторые особенности ее формирования. — Химия твердого топлива, 1969, № 6, с. 60—66.

2-39. Hüttinger K. J. Die intermediären, kristallinflüssigen Phasen beim thermischen Abbau von Aromatengemischen zu graphitischem Kohlenstoff. — Berichte der deutschen keramischen Gesellschaft, 1971, Bd 48, № 5, S. 216—221.

2-40. Walker P. L. Carbon an old but new material. — Carbon, 1972, vol. 10, № 4, p. 369—382.

2-41. Васютинский Н. А., Рысьева Ю. И. Микроскопическое изучение структуры пековых и нефтяных коксов. — Кокс и химия, 1965, № 1, с. 26—31.

2-42. Получение из кокса сланцевой смолы карбида кальция, электроугольных и графитированных изделий/Крылов В. Н., Тротц А. Л., Кожевников А. В., Битук С. М. — В кн.: Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки. Л.: Гостоптехиздат, 1960, вып. 8, с. 139—151.

2-43. Кокс из сланцевой смолы — сырье для производства графитированной продукции/Соседов В. П., Банников Г. К., Новик М. С., Цюпа А. Н. — В кн.: Труды НИИ сланцев. Л.: Недра, 1966, вып. 15, с. 234—238.

2-44. Степаненко М. А., Брон Я. А., Кулаков Н. К. Производство пекового кокса. Харьков: Metallургиздат, 1961.

2-45. Формирование структуры при низкотемпературной карбонизации каменноугольного пека/Фиалков А. С., Пшеничкин П. А., Тянь Л. С. и др. — Химия твердого топлива, 1971, № 1, с. 167—170.

2-46. Фиалков А. С. Технология и оборудование электроугольного производства. М.—Л.: Госэнергоиздат, 1958.

2-47. Кекин Н. А. Исследование каменноугольных пеков как связующего материала для электродных изделий с применением рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии. Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук. М., 1968, 22 с. В надз. Ин-т горючих ископаемых АН СССР.

2-48. **Получение** в промышленных условиях новых видов электродного пека с повышенной температурой размягчения и испытание его в качестве связующего вещества в электродной промышленности/Богоявленский В. В., Гайсаров М. Г., Сухоруков И. Ф. и др. — В кн.: Труды ВУХИН, Подготовка и коксование углей. Свердловск: Metallurgizdat, 1969, вып. 8, с. 214—228.

2-49. **Nellensteyn F. J., Kuipers J. P.** Die Mikronenzahl. — Teer und Bitumen, 1933, Bd 31, № 26, S. 309—312.

2-50. **Schäfer H. G.** Einige physikalische und technische Eigenschaften von Steinkohlenteerpech in ihrer Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung. — Erdöl und Kohle — Erdgas Petrochemie, 1967, № 6, S. 416—419.

2-51. **Hugel G.** Untersuchungen an Steinkohlenteerpech. — Brennstoff-Chemie, 1958, Bd 39, № 13/14, S. 213—217.

2-52. **High resolution triples tar mass spectra peaks.** — Chemical Engineering, 1967, № 9, p. 37.

2-53. **Neil D. Mc., Wood L. J.** The use of coal tar pitch as an electrode binder. — In: Industrial Carbon and Graphite. London: Society Chemical Industry, 1958, p. 162—172.

2-54. **Lessing R.** Precipitated pitch as binder. — In: Industrial Carbon and Graphite. London: Society Chemical Industry, 1958, p. 178—180.

2-55. **Крылов В. Н.** Выбор связующего для производства электродов и электроугольных изделий. — Журнал прикладной химии, 1955, т. 28, № 10, с. 1063—1070.

2-56. **Исследование** составляющих каменноугольного пека/Бабенко Э. М., Сухоруков И. Ф., Ощепкова Н. В., Чалых Е. Ф. — Кокс и химия, 1967, № 4, с. 24—27.

2-57. **Фиалков А. С., Галеев Г. С., Тяп Л. С.** Электронный парамагнитный резонанс в каменноугольном пеке. — Химия твердого топлива, 1967, № 2, с. 108—110.

2-58. **Thomas B. E. A.** Electrode pitch. — The Gas World-Coking, 1960, 2, April, p. 51—66.

2-59. **Hüttinger K. J.** Optische Mesophasen-Mikrostrukturen bei der Flussigphasenpyrolyse von Pechen. — Bitumen, Teere, Asphalte, Peche, 1973, № 6, S. 255—262.

2-60. **Посыльный В. Я.** Изменение свойств обожженных формованных изделий при использовании исходного и термически обработанного антрацита в качестве наполнителя. — Химия твердого топлива, 1972, № 3, с. 147—150.

2-61. **Рапопорт М. Б.** Углеродистые межслойные соединения и их значение в металлургии алюминия. Автореф. дисс. на соиск. уч. степени д-ра техн. наук. Л., 1970. (В надз. Ленинградский горный ин-т им. Плеханова.)

2-62. **Посыльный В. Я., Шип-Стафурин В. В.** Антрациты Восточного Донбасса. Ростов н/Д: Кн. изд-во, 1971.

2-63. **Hirsch P. B.** X-ray scattering from coals. — Proceedings of the Royal Society, 1954, vol. 226, № 1165, p. 143—169.

2-64. **Изменение** субмикropористости в материале на основе термоантрацита в зависимости от температуры обработки/Лебедев В. Л., Виргильев Ю. С., Субботин О. А., Гурилов Ю. С. — Конструкционные углеродистые материалы. М.: Металлургия, 1964, № 1, с. 237—242.

2-65. **Посыльный В. Я.** О микротвердости и эластичности антрацитов. — Геологический журнал, 1970, № 1, с. 116—121.

2-66. **Мирошниченко Г. К.** Термическая обработка антрацита. М.—Л.: Металлургиздат, 1941.

3-1. **Печковская К. А.** Сажа как усилитель каучука. М.: Химия, 1968.

3-2. **Об активности адсорбционных центров на поверхности печных активных саж/Якухина К. А., Красильникова М. К., Лежнев Н. Н., Чириков В. В.**—В кн.: Производство и свойства углеродных саж. Омск: Зап.-Сиб. книжное изд-во, 1972, с. 56—62.

3-3. **Зуев В. Н., Михайлов В. В.** Производство сажи. М.: Химия, 1965.

3-4. **Фиалков А. С., Давидович Я. Г., Кононова К. В.** Микроструктура и микротвердость щеток для электрических машин.—Вестник электропромышленности, 1958, № 10, с. 19—23.

3-5. **Электронномикроскопическое исследование структуры ламповой сажи/Фиалков А. С., Давидович Я. Г., Смирнов Б. Н., Дюжиков Б. И.**—Журнал физической химии, 1966, т. 40, с. 704—706.

3-6. **Фиалков А. С., Давидович Я. Г., Смирнов Б. Н.** Электронномикроскопическое исследование структуры графитированных образцов ламповая сажа—высокотемпературный камешноугольный пек.—Журнал прикладной химии, 1968, т. 41, с. 1372—1376.

3-7. **Spontaneous generation of large laminae in oxidized carbon blacks/Voet A., Donnet J. B., Marsh P. A., Schultz J.**—Carbon, 1966, vol. 4, № 2, p. 155—157.

3-8. **Дополнительные данные о структурности сажи и внутренней структуре их частиц/Самойлов В. С., Сеннин Н. Д., Смирнов Б. Н. и др.**—В кн.: Производство и свойства углеродных саж. Омск: Зап.-Сиб. книжное изд-во, 1972. с. 96—112.

3-9. **Исследование влияния полярных группировок поверхности саж на упрочнение углеродных дисперсий сажи растворенным каучуком/Лежнев Н. Н., Ямпольский Б. Я., Красильникова М. К., Бобровская Т. С.**—Доклады АН СССР, 1968, т. 182, № 5, с. 1118—1121.

3-10. **Исследование механизма формирования структуры композиции ламповая сажа—пек/Фиалков А. С., Смирнов Б. Н., Галеев Г. С., Тянь Л. С.**—Известия АН СССР. Неорганические материалы, 1967, т. 3, № 9, с. 1533—1537.

4-1. **Puri V. R.** Surface complexes of carbon.—In: The chemistry and physics of carbon. Ed. by P. Walker, New York: M. Dekker Inc., 1970, vol. 6, p. 191—282.

4-2. **Blom L., Edelhausen L., Van Krevelen D. N.** The chemical structure and properties of coal.—Fuel, 1957, vol. 36, № 2, p. 135—153.

4-3. **Mrozowski S., Andrew J. E.** Electron spin resonance of broken carbon bonds.—In: Proceedings 4-th conference on carbon, Buffalo: Pergamon Press, 1960, p. 197—206.

4-4. **Семенов Н. Н.** Цепные реакции в химии.—Успехи химии, 1951, вып. 6, с. 673—713.

4-5. **Brennan J., Jerman T., Boonstra V.** Carbon black polymer interaction: a measure of reinforcement.—Journal Applied Polymer Science, 1964, vol. 8, № 6, p. 2687—2706.

4-6. **Фиалков А. С., Тянь Л. С., Казанова Г. Ф.** Исследование методом электронного парамагнитного резонанса спекания сажевой композиции в интервале 300—500°C.—Химия твердого топлива, 1972, № 5, с. 139—142.

4-7. Dyson F. J. Electron spin resonance absorption in metals. 2. Theory of electron diffusion and the spin effect. — *Physical Review*, 1955, vol. 98, p. 349—359.

4-8. Blombergen N. On the magnetic resonance absorption in conductors. — *Journal Applied Physics*, 1952, vol. 23, № 12, p. 1383—1389.

4-9. Фиалков А. С., Тяп Л. С. Межмолекулярное взаимодействие в композиции сажа — каменноугольный пек. — Доклады АН СССР, 1973, т. 208, № 4, с. 910—912.

4-10. Dannenberg E. N. Primary structure and surface properties of carbon black. — *Rubber Age*, 1966, Sept., p. 82—90.

4-11. Квливидзе В. И., Ракова С. К., Лежнев Н. Н. Исследование бутадиеновых каучуков и систем каучук — сажа методом ядерного магнитного резонанса. — В кн.: Производство и свойства углеродных саж. Омск: Зап.-Сиб. книжное изд-во, 1972, с. 380—389.

4-12. Химическое взаимодействие сажи с наполненным полимером/Фиалков А. С., Тяп Л. С., Сибгатуллина Р. Н. — Доклады АН СССР, 1975, т. 222, № 3, с. 661—663.

4-13. Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development. P. 2./Marsh H., Foster J., Hermon G., Iley M. — *Fuel*, 1973, vol. 52, № 4, p. 234—242.

4-14. Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development. Part. 4./Marsh H., Dachille F., Iley M. a. o. — *Fuel*, 1973, vol. 52, № 4, p. 253—261.

5-1. Tron A. R. The production and uses of natural graphite. London: H. M. Stat. off., 1964.

5-2. Klar G. B. Die wichtigsten Graphitvorkommen der Welt. — *Zeitschrift Erzbergbau und Metallhüttenwesen*, 1957, Bd 10, № 6, S. 294—297.

5-3. Аронскинд А. Ш. Методические рекомендации по оценке качества графитовых руд при поисках и разведке. Свердловск: Уральское территориальное геологическое управление, 1972.

5-4. Strens R. G. The graphite deposit of seathwaite in Borrowdale, Cumberland. — *Geological Magazine*, 1965, vol. 102, № 5, p. 393—406.

5-5. Гумилевская Г. П., Юрковский И. М. Структурные особенности графита Ботогольского месторождения. В кн.: Труды ВНИИЭИ. М.: Энергия, 1970, т. 1, с. 99—103.

5-6. Ботогольское месторождение графита и перспективы его использования/Солоненко В. Н., Соболев В. С., Славин Г. П., Флоренсов Н. А. Иркутск: ОГИЗ, 1947.

5-7. Лобзова Р. В. Графит и щелочные породы района Ботогольского массива. М.: Наука, 1975.

5-8. Брейтуэйт Е. Р. Твердые смазочные материалы и антифрикционные покрытия. М.: Химия, 1967.

5-9. Исследование физико-химических свойств графита Курейского месторождения/Гумилевская Г. П., Юрковский И. М., Прядкин В. Л. и др. Химия твердого топлива, 1973, № 3, с. 150—155.

5-10. Уббеллоде А. Р., Льюис Ф. А. Графит и его кристаллические соединения. М.: Мир, 1965.

5-11. Амелинк С., Делавинье П., Хеершан М. Дислокации и дефекты упаковки в графите. — В кн.: Химические и физические свойства углерода. Под ред. Ф. Уокера. М.: Мир, 1969, с. 9—77.

5-12. **Research and development on advanced graphite materials.** Advanced Materials Laboratory National Carbon Company, Div. of Union Carbide Corporation. — Washington; Gov. print. off., 1961.

5-13. **Горелик С. С.** Рекристаллизация металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1967.

5-14. **Bale E.** Deformation and recovery of single crystal graphite. — In: Third conference on industrial carbon and graphite. London: Society Chemical Industry, 1970, p. 19—22.

5-15. О существовании новой кристаллической формы углерода/Нагорный В. Г., Набатников А. П., Фролов В. И. и др. — Журнал физической химии, 1974, т. 49, № 4, с. 840—845.

5-16. **Юрковский И. М.** Исследование структурных особенностей природного графита Ботокольского месторождения. Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук. М., 1971, В надз. Ин-т горючих ископаемых АН СССР.

5-17. **Steward E., Cook V.** Mosaic texture of graphite. — Nature, 1960, vol. 186, № 4727, p. 797—798.

6-1. Снижение коррозионной активности графитового наполнителя/Слободин Я. М., Кухарская Э. В., Волощук Л. Л., Висневская М. М. — Химия и технология топлив и масел, 1974, № 10, с. 38—41.

6-2. **Szymanowitz R.** Colloidal graphite. — In: Colloid Chemistry. Vol. 6. New York: Reinhold Publ. Corp., 1946, p. 436—458.

6-3. Пат № 1169619 [ФРГ]. **Scharrer E.** Graphitsuspension zur Bildung leitender Innenüberzüge in Elektronenstrahlröhren.

6-4. **Лютин Л. В., Захарова Г. В.** Опыт разработки рационального метода получения устойчивых суспензий графита. — В кн.: Коллоидный графит. М.: Ин-т прикладной минералогии, 1932, с. 68—75.

6-5. А. С. № 332044 (СССР). Способ получения коллоидного графита/Фялков А. С., Топоров Г. Н., Семенов М. В., Тимофеев Е. Н. — Оpubл. в бюл. «Открытия, Изобретения, Промышленные образцы. Товарные знаки». 1972, № 10, с. 82.

6-6. Пат. № 1469079 [Франц.] **Societe le Carbone — Lorraine.** Procédé de preparation d'une membrane mince en oxyde graphitique et applications de ladite membrane.

6-7. **Carr K. E.** Electron microscope study of the formation of graphite oxide. — Carbon, 1970, vol. 8, № 2, p. 245—247.

7-1. **Kotlensky W. V.** Deposition of pyrolytic carbon in porous solids. — In: Chemistry and physics of carbon. Ed. by P. Walker, v. 9. New York: M. Dekker Inc., 1973, p. 173—262.

7-2. **Chin J.** Pyrolytic carbon coatings deposited from methane fluid beds. — Carbon, 1967, vol. 5, p. 613—617.

7-3. **Moore A. W.** Pyrolytic graphite. Nederlands Tijdschrift voor Natuurkunde, 1966, vol. 32, № 7, p. 221—232.

7-4. **Schoen F. J.** On the fatigue behaviour of pyrolytic carbon. — Carbon, 1973, vol. 11, p. 413—414.

7-5. **Grisdale R. O., Pfister A. C., Van Roesbroeck W.** Pyrolytic film resistors: carbon and borocarbon. — Bell System Technical Journal, 1951, vol. 30, № 2, p. 271—314.

7-6. **Lieberman M. L., Noles G. T.** Kinetic factors in the chemical vapour deposition of carbon from methane. — In: 11th Biennial conference on carbon, Extended Abstracts and Program. Gatlinburg, Tennessee; American Carbon Committee, 1973, p. 34—35.

7-7. Bacon G. E. A method for determining the degree of orientation of graphite. — *Journal Applied Chemistry*, 1956, vol. 6, p. 477—481.

7-8. Guentert O. J., Klein C. A. Preferred orientation and anisotropic ratio of pyrolytic graphite. — *Applied Physics Letters*, 1963, vol. 2, № 7, p. 125—127.

7-9. Propriétés structurales des carbones pyrolytiques déposés entre 1100 et 1800°/David C., Sublet P., Auriol A., Rappeneau J. — *Carbon*, 1964, vol. 2, № 2, p. 139—148.

7-10. Полторак В. А., Воеводский В. В. Об едином ценном механизме термического распада углеводородов. — *Доклады АН СССР*, 1953, т. 91, № 3, с. 589—591.

7-11. Brooks J. D., Hesp W. R., Rigby D. Factors affecting the yield of carbon of different types obtained by pyrolysis of hydrocarbons. — *Carbon*, 1969, vol. 7, p. 261—272.

7-12. Макаров К. И., Полякова М. М., Соловьев Е. А. Кинетика термического превращения метана. — *Газовая промышленность*, 1963, № 8, с. 40—48.

7-13. Кольцов С. И., Смирнов Е. П., Алесковский В. Б. О взаимодействии хлора с микрокристаллическим углеродом. — *Журнал общей химии*, 1973, т. 43, с. 1657—1661.

7-14. Morant R. A. Some properties of resistance-grown pyrolytic graphite. — *British Journal Applied Physics*, 1966, vol. 17, № 11, p. 75—82.

7-15. Теснер П. А. Образование углерода из углеводородов газовой фазы. М.: Химия, 1972.

7-16. Eisenberg V., Bliss H. Kinetics of methane pyrolysis. — *Chemical Engineering Progress Symposium Series*, 1967, vol. 63, № 72, p. 3—17.

7-17. Емяшев А. В. Легированный пирографит. — *Цветные металлы*, 1975, № 3, с. 46—48.

7-18. Bokros J. C. Deposition, structure and properties of pyrolytic carbon. — In: *Chemistry and physics of carbon*. Ed. Ph. Walker, v. 5. New York: M. Dekker Inc., 1969, p. 1—118.

7-19. Структура пиролизного углерода различных модификаций/Фиалков А. С., Бавср А. И., Смирнов Б. Н. и др. — *Журнал структурной химии*, 1965, т. 6, № 1, с. 66—69.

7-20. Bokros J. C. Variation in the crystallinity of carbons deposited in fluidized beds. — *Carbon*, 1965, vol. 3, № 2, p. 201—211.

7-21. Cullis C. F., Norris A. C. The influence of chlorine on the formation and properties of pyrolytic carbon. — *Carbon*, 1974, vol. 12, p. 216—218.

7-22. Marinković S., Suznjević E., Dezarov I. Simultaneous pyrolytic deposition of carbon and boron. — *Carbon*, 1969, vol. 7, p. 185—193.

7-23. Katz R., Gazzara C. The influence of boron content on the fine microstructure of pyrolytic graphite. — *Journal Materials Science*, 1968, vol. 3, № 1, p. 61—69.

7-24. Akins R. J., Bokros J. C. The deposition of pure and alloyed isotropic carbons in steady-state fluidized beds. — In: 11th biennial conf. on carbon. Extended abstracts and program. Gatlinburg, Tennessee: American Carbon Committee, 1973, p. 36—38.

7-25. Smith W. H., Leeds D. H. Pyrolytic graphite. — In: *Modern materials*, vol. 7. New York: Academic Press, 1970, p. 139—221.

7-26. Структура тонких пленок пироуглерода, полученных из метана/Городецкий А. Е., Теснер П. А., Лукьянович В. М. и др. — Доклады АН СССР, 1972, т. 203, № 6, с. 1336—1338.

7-27. Емяшев А. В. Влияние добавок хлорида кремния на скорость осаждения пирографита. — Химия твердого топлива, 1969, № 6, с. 127—129.

7-28. Пирографит/Фиалков А. С., Бавер А. И., Сидоров Н. М. и др. — Успехи химии, 1965, т. 34, № 1, с. 132—153.

7-29. C. V. D. infiltration strengthening of a molded graphite/Hollenbeck T. M., Nagle D. C., Walker P. H., Bradt R. C. — American Ceramic Society Bulletin, 1974, vol. 53, № 8, p. 583.

7-30. Печик В. К., Макаров К. И., Теснер П. А. Уплотнение пиролитическим углеродом пористых углеграфитовых материалов в процессе их термической обработки в атмосфере природного газа. — Химическая промышленность, 1964, № 11, с. 8—13.

7-31. Olcott E. L., Zorich D. R. Pyrolytic graphite coated composite materials. — In: Materials and processes. 15<sup>th</sup> National SAMPE Symposium and Exhibition, Los Angeles, Calif., 1969, p. 455—461.

7-32. Волков Г. М., Калугин В. И. Исследование макромеханизма образования углерода при высокотемпературном пиролизе углеводородов. — В кн.: Конструкционные материалы на основе графита, № 3. М.: Metallurgia, 1967, с. 96—103.

8-1. Исследование структурных изменений при термообработке фурфуро-фенолоформальдегидного связующего/Чеканова В. Д., Фиалков А. С., Юрковский И. М. и др. — Химия твердого топлива, 1970, № 5, с. 103—108.

8-2. Свойства и структура стеклоуглерода/Сигарев А. М., Битюгин В. К., Журавлева Т. А. и др. — В кн.: Конструкционные материалы на основе графита, № 6. М.: Metallurgia, 1971, с. 132—137.

8-3. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967.

8-4. Исследование процесса пиролиза фурфуро-фенолоформальдегидного связующего/Фиалков А. С., Чеканова В. Д., Самойлов В. С. и др. — Химия твердого топлива, 1971, № 3, с. 112—118.

8-5. Исследование процесса отверждения фурфуро-фенолоформальдегидного связующего/Фиалков А. С., Чеканова В. Д., Пшеничкин П. А. и др. — Химия твердого топлива, 1970, № 3, с. 132—138.

8-6. Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Справочник под редакцией В. П. Соседова. М.: Metallurgia, 1975.

8-7. Чичибабин А. Е. Основные начала органической химии. Т. 2. М.: Изд-во хим. лит., 1958.

8-8. Чеканова В. Д., Фиалков А. С. Стеклоуглерод. Получение, свойства, применение. — Успехи химии, 1971, т. 40, № 5, с. 777—805.

8-9. Ouchi K. Infra-red study of structural changes during the pyrolysis of a phenol-formaldehyde resin. — Carbon, 1966, vol. 4, № 1, p. 59—66.

8-10. Fitzer E., Schäfer W. The effect of crosslinking resins. — Carbon, 1970, vol. 8, № 3, p. 353—364.

8-11. Noda T., Inagaki M. The structure of glassy carbon — Bulletin Chemical Society Japan, 1964, vol. 37, № 10, p. 1534—1538.

8-12. **Fischbach D. B.** Magnetic susceptibility of glassy carbon.— Carbon, 1967, vol. 5, p. 565—570.

8-13. **Термическое** преобразование межатомных связей в стеклоуглероде/Хоменко А. А., Смирнов Ю. Е., Соседов В. П., Касаточкин В. И.— Доклады АН СССР, 1972, т. 266, № 5, с. 1112—1114.

8-14. **Whittaker A. G., Topper V.** Single crystall diffraction patterns of several carbon forms from glassy carbon.— In: II<sup>th</sup> Biennial conf. on carbon. Extended abstracts and program. Gatlinbug, Tennessee: American Carbon Committee, 1973, p. 184—186.

8-15. **Nakamizo M., Kammereck R.** Lasar Raman studies on carbon, *ibid.*, p. 187—189.

8-16. **О цепном** полимере углерода — карбине/Касаточкин В. И., Сладков А. М., Кудрявцев Ю. П., Коршак В. В.— В кн.: Структурная химия углерода и углей. М.: Наука, 1969, с. 17—26.

8-17. Исследование формирования пористой структуры стеклоуглерода в процессе термообработки/Фиалков А. С., Чеканова В. Д., Огарева Н. Н.— Труды ВНИИЭИ. М.: Энергия, 1972, т. 2, с. 153—163.

8-18. **Ямада С.** Термостойкий непроницаемый графит, полученный по новому методу.— Kagaku to koge, 1963, vol 16, № 1, p. 52—58. Перев. ВНИИТИ 38554/4.

8-19. Carbone vitreux. Carbone-Lorraine. Франция. 1970. 11 p.  
9-1. **Watt W., Phillips L., Johnson W.** High-strength high-modulus carbon fibres.— The Engineer, 1966, May, p. 815—816.

9-2. **Rauch H. W.** Graphite fiber.— Ceramic Age, 1971, vol. 87, № 5, p. 24—29.

9-3. **Gill R. M.** Carbon fibres in composites materials. London: Pitte, 1972.

9-4. **Конкин А. А.** Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия, 1974.

9-5. **Vohler O., Sperk E.** Kohlenstoff-Fasermaterial.— Berichte der deutschen keramischen Gesellschaft, 1966, Bd 43, S. 199—258.

9-6. Пат. № 2009944 [Франц.] Morganite Research and Development Ltd. Procédé de fabrication de filaments.

9-7. **Синдо А.** Карбонизация полимеров и получение карбоновых волокон.— Успехи химии, 1973, т. 42, № 2, с. 301—322.

9-8. **Watt W.** Pyrolysis of polyacrylonitrile.— Nature, 1969, vol. 222, № 5190, p. 265—266.

9-9. **Watt W., Green J.** The pyrolysis of polyacrylonitrile.— In: Carbon fibres, their composites and applications. London, 1971, p. 23—31.

9-10. Изучение кинетики процесса термического разложения ПАН-волокна при термообработке до 1600°C/Фиалков А. С., Кучинская О. Ф., Зайчиков С. Г., Кабардина В. А.— В кн.: Труды ВНИИЭИ, т. 1. М.: Энергия, 1970, с. 39—45.

9-11. **Conley R. T., Bieron J. F.** The thermal stability of polymer materials. American Chemical Society Division Paint, Plastic, Printing, Inc. Chem. Reprints, 1960, vol. 20, № 1, p. 352.

9-12. **Clarke A. I., Bailey E.** The role of oxidation in carbon fibre formation from polyacrylonitrile.— In: Carbon fibres, their place in modern technology, London: 1974, p. 12—15.

9-13. **Watt W.** Carbon work at the royal aircraft-establishment.— Carbon, 1972, vol. 10, № 2, p. 121—143.



9-14. **Watt W.** Pyrolysis of polyacrylonitrile fibres. — In: Third conference on industrial carbon and graphite, London: Society Chemical Industry, 1970, p. 431—436.

9-15. **Shindo A.** On the carbonization of acrylic fibres in hydrochloric acid vapour. — In: Carbon fibres, their composites and applications. London, 1971, p. 18—22.

9-16. **Некоторые** особенности получения новых термостойких армированных пластиков/Андрянов К. А., Соседов В. П., Паталак И. И. и др. — Доклады АН СССР, 1971, т. 200, № 6, с. 1343—1344.

9-17. **Драбкин И. А., Розенштейн Л. Д.** Исследование термического превращения полиакрилонитрила методом фотопроводимости. — Известия АН СССР. Серия химическая, 1964, № 6, с. 1113—1115.

9-18. **Исследование** структуры углеродных волокон с помощью сканирующего электронного микроскопа/Фиалков А. С., Смирнов Б. Н., Бондаренко Н. В. и др. — Механика полимеров, 1972, № 5, с. 925—926.

9-19. **Изменение** деформационных свойств и внутренних напряжений в процессе нагрева полиакрилонитрильного волокна в интервале температур 20—400°C/Толкс А. М., Керч Г. М., Фиалков А. С. и др. — Механика полимеров, 1974, № 4, с. 628—633.

9-20. **Зайчиков С. Г.** Исследование формирования свойств графитированного волокна для термоэлектродов. Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук. М., 1971. В надз. Всесоюзный научно-исслед. ин-т искусственного волокна.

9-21. **Влияние** структуры вязкозного волокна на особенности его пиролиза/Фиалков А. С., Кучинская О. Ф., Кабардина В. А., Зайчиков С. Г. — Химия твердого топлива, 1968, № 3, с. 116—122.

9-22. **Каргин В. А., Литвинов И. А.** Структурные превращения при термической обработке полиакрилонитрила. — Высокомолекулярные соединения, 1965, т. 7, № 2, с. 226—228.

9-23. **Структурные** преобразования углеродного волокна при термообработке/Фиалков А. С., Кучинская О. Ф., Зайчиков С. Г. и др. — Химия твердого топлива, 1968, № 6, с. 191—194.

9-24. **Tang M., Bacon R.** Carbonization of cellulose fibers. I. Low temperature pyrolysis. — Carbon, 1964, vol. 2, № 3, p. 211—220.

9-25. **Bacon R., Smith A. W.** Tensile behaviour of carbonized rayon filaments at elevated temperatures. — In: Second conference on industrial carbon and graphite. London: Society Chemical Industry, 1966, p. 203—213.

9-26. **Cooper G., Mayer R.** The strength of carbon fibres. — Journal Materials Science, 1971, vol. 6, № 1, p. 60—67.

9-27. **Морфологические** особенности углеродных волокон/Фиалков А. С., Полякова Н. В., Бондаренко Н. В. и др. — Механика полимеров, 1976, № 1, с. 158—160.

9-28. **Favre J., Pevrin J.** Carbon fibre adhesion to organic matrices. — Journal Materials Science, 1972, vol. 7, p. 1113—1118.

9-29. **Murphy E., Jones B.** Surface flaws on carbon fibres. — Carbon, 1971, vol. 9, p. 91—93.

9-30. **Термоэлектрические** свойства углеродных волокон/Фиалков А. С., Кучинская О. Ф., Зайчиков С. Г., Баевская Т. Д. — Известия АН СССР. Неорганические материалы, 1969, т. 5, № 12, с. 2051—2054.

9-31. **Johnson D. J.** The microstructure of various carbon fibres. — In: Carbon fibres, their composites and applications, London: 1971, p. 52—56.

9-32. Структурные изменения при термической обработке волокон полиакрилонитрила/Фиалков А. С., Бавер А. И., Смирнов Б. Н., Семенова Л. П. — Доклады АН СССР, 1967, т. 173, № 1, с. 147—148.

9-33. **Le Maistre C., Diefendorf R.** The origin of structure in carbon fibres. — In: Advanced materials, composites and carbon. Columbus, Ohio: American Ceramic Society, 1973, p. 76—83.

9-34. **Котосонов А. С., Тверской В. С., Фролов В. И.** Электронный парамагнитный резонанс в термообработанных волокнах на основе полиакрилонитрила. — Доклады АН СССР, 1973, т. 211, № 4, с. 893—896.

9-35. **Iammartino N.** Graphite fibers forge ahead. — Chemical Engineering, 1972, Feb. 7, p. 30—32.

9-36. **Madorsky S. L., Straus S.** Thermal degradation of polymers at high temperatures. — Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1959, vol. 63A, № 3, p. 261—268.

9-37. **Watt W.** Production and properties of high modulus carbon fibres. — Proceedings of the Royal Society, 1970, vol. A319, № 1536, p. 5—15.

9-38. Исследование структуры углеродных волокон и ее влияния на прочностные свойства/Хакимова Д. К., Нагорный В. Г., Стерлядкина Е. К. и др. — Физика и химия обработки материалов, 1974, № 1, с. 127—131.

9-39. Количественный метод расчета степени текстурированности углеродных волокон/Нагорный В. Г., Хакимова Д. К., Тищенко И. Я., Соседов В. П. — Физика и химия обработки материалов, 1974, № 2, с. 153—155.

9-40. **Волга В. И., Фролов В. И., Усов В. К.** Теплопроводность углеродного волокна. — Известия АН СССР. Неорганические материалы, 1973, т. 9, № 4, с. 712—713.

9-41. **Johnson D., Tyson G.** Low angle x-ray diffraction and physical properties of carbon fibres. — British Journal Applied Physics, 1970, vol. 3, p. 526—531.

10-1. **Сюняев З. И.** Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса. М.: Химия, 1973.

10-2. **Чалых Е. Ф.** Технология и оборудование электродных и электроугольных предприятий. М.: Metallургия, 1972.

10-3. **Химия** полисопряженных систем. М.: Химия, 1972.

10-4. **Fischbach D. V.** The kinetics and mechanism of graphitization. — In: Chemistry and physics of carbon. Ed. by P. Walker, New York: M. Dekker Inc., 1971, vol. 7, p. 1—105.

10-5. **Касаточкин В. И., Золотаревская Э. Ю., Разумова Л. Л.** Изменения тонкой структуры ископаемых углей на различных стадиях метаморфизма. — Доклады АН СССР, 1951, т. 79, с. 315—318.

10-6. **Ostermay G.** Zur Thermostabilität sowjetischer Antrazite auf dem Donezbecken. — Freiburger Forschungshefte, 1973, Bd A494, S. 39—80.

10-7. **Jokozawa J.** Temperature dependence of magnetic resonance absorption in polycrystalline carbons and graphite. — Chemical Physics, 1962, vol. 37, № 1, p. 204—205.

10-8. Forchioni A., Boisard A., Delhaes P. Contribution a l'etude cinetique de la graphitisation.—Journal de chimie physique et de physico-chimie biologique, 1964, vol. 61, № 9, p. 1289—1295.

10-9. Шулепов С. В. Физика углеродистых материалов. М.: Металлургия, 1972.

10-10. Образование мезофазы и спектра ЭПР при низкотемпературной карбонизации графитирующихся веществ/Фиалков А. С., Тян Л. С., Самойлов В. С., Смирнов Б. Н.—Доклады АН СССР, 1971, т. 198, № 3, с. 649—654.

10-11. Положихин А. И., Котосонов А. С. Влияние быстрого охлаждения на гальваноманнитные эффекты в искусственных графитах.—Химия твердого топлива, 1976, № 1, с. 123—125.

10-12. Влияние условий прокаливания и охлаждения нефтяного кокса на некоторые его физико-механические свойства/Седов П. С., Походенко Н. Т., Брондз Б. И. и др.—Химия и технология топлив и масел, 1973, № 4, с. 17—20.

10-13. Akamatu H., Kuroda H. On the sub-structure and the crystalite growth in carbon.—In: Proceedings 4th conference on carbon, Buffalo: Pergamon Press, 1960, p. 355—369.

10-14. Mrozowski S. The nature of artificial carbons.—In: Industrial carbon and graphite. London: Society Chemical Industry, 1958, p. 7—18.

10-15. Pratt G. C. The shrinkage of high-temperature cokes.—In: Industrial carbon and graphite. London: Society Chemical Industry, 1958, p. 145—151.

10-16. Lukasiewicz S. J., Johnson G. C. Desulfurization of petroleum coke during calcination.—Industrial and Engineering Chemistry, 1960, vol. 52, № 8, p. 675—677.

10-17. Красюков А. Ф. Нефтяной кокс. М.: Химия, 1966.

10-18. Иванов А. Б., Крылов В. Н. Процесс удаления серы из нефтяного кокса при высоких температурах и его кинетика.—Журнал прикладной химии, 1960, т. 33, № 9, с. 2001—2008.

10-19. Arndt K., Pollak A. Untersuchungen über Graphitierung.—Zeitschrift anorganische allgemeine Chemie, 1931, Bd 201, № 1, S. 81—112.

10-20. Онусайтис Б. А. Образование и структура каменноугольного кокса. М.: Изд-во АН СССР, 1960.

10-21. Ueberfeld J., Erb E. Paramagnetic resonance in coals and heattreated organic compounds.—In: Proceedings 3d conference on carbon. London: Pergamon Press, 1959, p. 103—111.

10-22. Franklin R. Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons.—Proceedings of the Royal Society, 1951, vol. A 209, № 1097, p. 196—218.

10-23. Li K. W., Friday J. R. Simulation of coke calciners.—In: 11-th biennial conference on carbon. Gatlinburg, Tenn.: American Carbon Committee, 1973, p. 61.

10-24. Емельяков А. Н., Сюняев З. И., Волошин Н. Д. Влияние температуры прокалики на структуру и свойства нефтяных коксов.—Известия вузов. Нефть и газ, 1969, № 7, с. 41—44.

11-1. Каждан Я. С. Технология электродов. М.: Металлургиздат, 1941.

11-2. Чалых Е. Ф. Производство электродов. М.: Металлургиздат, 1954.

11-3. Ragos A. Die Herstellung von Graphitelektroden für Elektrostahlöfen.—Archiv für das Eisenhüttenwesen, 1956, № 11, S. 681.

- 11-4. **Roseman B.** Mixing of solids. — *The Industrial Chemist*, 1963, Febr., p. 84—88.
- 11-5. **Weidenbom S. S., Bonilla C. F.** A fundamental study of the mixing of particulate solids. — *Chemical Engineering Progress*, 1955, vol. 51, № 1, p. 27—36.
- 11-6. **Ластовцев А. М., Хвальнов А. М.** Интенсификация процесса смешения сыпучих тел. — *Химическое машиностроение*, 1959, № 1, с. 22—26.
- 11-7. **Rose H. E.** A suggested equation relating to the mixing of powders and its application to the study of the performance of certain types of machine. — *Transactions of the Institute of Chemical Engineers*, 1959, vol. 37, № 2, p. 47—64.
- 11-8. **Плинер Ю. Л., Василевская Л. В.** Оценка качества смешения дисперсных материалов. — *Нефтяное и химическое машиностроение*, 1971, с. 44—47.
- 11-9. **Goodson F. J.** Experiment in extrusion. — *Transactions of the British Ceramic Society*, 1959, vol. 58, № 3, p. 158—187.
- 11-10. **Орлов В. М., Масленкова Н. И.** Влияние конструкции смесителя на качество смешения углеродистых материалов. — В кн.: *Труды ВНИИЭИ. М.: Энергия*, т. 3, 1975, с. 78—84.
- 11-11. **Wagner K., Legler J.** Application of radioactive tracer techniques in the investigation of some manufacturing processes and of some properties of industrial carbon products. In: *Second conference on industrial carbon and graphite*. London; *Society Chemical Industry*, 1966, p. 59—68.
- 11-12. **Исследование кинетики смешения сыпучих материалов в промышленных смесителях/Стрельцов В. В., Полянин В. Г., Фомичев А. Г., Комков Р. Н.** — *Химическая промышленность*, 1964, № 11, с. 24—28.
- 11-13. **Стойков И. А., Ивбуль В. Д.** Стандартизация смесителей для приготовления пастообразных и сыпучих масс. — *Химическое и нефтяное машиностроение*, 1975, № 5, с. 31—32.
- 11-14. **Козулин Н. А., Шапиро А. Я., Газурина Р. К.** Оборудование для производства и переработки пластических масс. Л.: *Химия*, 1967.
- 11-15. **Mohr W. D., Saxton R. L., Jepson C. H.** Theory of mixing in the single-screw extruder. — *Industrial and Engineering Chemistry*, 1957, vol. 49, № 11, p. 1857—1862.
- 11-16. **Unkrüer W.** Druckverlauf und Fließvorgänge im Walzspalt. Teil 1, 2, 3. — *Kunststoffberater*, 1971, № 9, S. 785—792; № 10, S. 941—945; № 11, S. 1057—1061.
- 11-17. **Барамбойн Н. К.** Механохимия высокомолекулярных соединений. М.: *Химия*, 1971.
- 11-18. **Исследование механизма формирования структуры композиции ламповая сажа—каменноугольный пек/Фиалков А. С., Смирнов Б. Н., Галесв Г. С., Тяп Л. С.** — *Известия АН СССР. Неорганические материалы*, 1967, т. 3, № 9, с. 1533—1537.
- 11-19. **Исследование процесса вальцевания массы, изготовленной на высокотемпературном пеке/Демидова А. И., Лютникова Г. И., Гумилевская Г. П. и др.** — В кн.: *Труды ВНИИЭИ*, т. 2. М.: *Энергия*, 1972, с. 59—64.
- 11-20. **Белуосов В. М.** Расчет гранулометрического состава частиц для обеспечения наиболее плотной укладки их в спекаемых изделиях. — В кн.: *Известия Томского политехнического ин-та*, 1958, № 95, с. 198—205.

12-1. Бальшин М. Ю. Научные основы порошковой металлургии и металлургии волокна. М.: Металлургия, 1972.

12-2. Оценка прочности индивидуальных контактов между кристалликами в пористых дисперсных телах/Щукин Е. Д., Амелина Е. А., Юсупов Р. К., Ребиндер П. А. — Доклады АН СССР, 1970, т. 191, № 5, с. 1037—1040.

12-3. Terzaghi K. Erdbaumechanik auf bodenphysikalischer Grundlage. Leipzig und Wien: F. Deuticke, 1925.

12-4. Куниин А. Ф., Юрченко П. Д. Закономерности прессования порошков различных материалов. — Порошковая металлургия, 1963, № 6, с. 3—10.

12-5. May J. R. Compaction of artificial graphite. — In: Proceedings 5th conference on carbon. New York: Pergamon Press, 1962, vol. 1, p. 611—624.

12-6. Фриш М. А., Смирнова А. С., Доржиев М. Н. Влияние вакуумного прессования на свойства графитированных электродов. — Цветные металлы, 1963, № 9, с. 54—58.

12-7. Жданович Г. М. Теория прессования металлических порошков. М.: Металлургия, 1969.

12-8. Покровский Г. И. Трение и сцепление в грунтах. М.-Л.: Госстройиздат, 1941.

12-9. Кайнарский И. С. Процессы технологии огнеупоров. М.: Металлургия, 1969.

12-10. Train D. Transmission of forces through a powder mass during the process of pelleting. — Transactions of the Institute of Chemical Engineers, 1957, vol. 35, № 4, p. 258—266.

12-11. Seelig R. P. Fundamentals of pressing of metal powders. — In: The physics of powder metallurgy. New York: Mc Graw-Hill Book Co., 1951, p. 344—370.

12-12. Бальшин М. Ю. Порошковое металловедение. М.: Металлургияиздат, 1948.

12-13. Mrozowski S. Studies on carbon powders under compression. — In: Proceedings 3d conference on carbon. London: Pergamon Press, 1959, p. 495—508.

12-14. О вибрационном уплотнении в порошковой металлургии /Лихтман В. И., Горбунов Н. С., Шаталова И. Г., Ребиндер П. А. — Доклады АН СССР, 1960, т. 134, № 5, с. 1150—1152.

12-15. Бунин М. В., Грушко И. М., Ильин А. Г. Структура и механические свойства дорожных цементных бетонов. Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1968.

12-16. Shapiro J., Kolthoff J. M. Studies on ageing of precipitates and coprecipitation. — Journal Physical Chemistry, 1948, vol. 52, № 8, p. 1319—1331.

12-17. Sellors R. G. Preliminary examination of some factors affecting the isostatic pressing of ferrous powders. — Powder Metallurgy, 1970, vol. 13, № 26, p. 85—99.

12-18. Бауман Р. К., Мазур Г. Л., Першин С. В. Ударное сжатие порошковых материалов. — В кн.: Труды Московского ин-та хим. машиностроения, доложенные на XIX научно-технической конференции, т. 1. М.: 1968, с. 79.

12-19. Weymouth J. H., Williamson W. O. The effects of extrusion and some other processes on the microstructure of clay. — American Journal of Science, 1953, vol. 251, p. 89—108.

12-20. **Ali D., Fitzer E., Ragoss A.** Preferential crystallographic orientation in products of technical graphites. — In: Industrial carbon and graphite. London: Society Chemical Industry, 1958, p. 135—144.

12-21. **Павлов И. М.** Прокатка, волочение и выдавливание металлов в связи с теорией образования трещин. — Журн. русского металлургического общества, 1927, № 1, с. 253—313.

12-22. **Jones B. F., Wright N. G.** An observation concerning the pore structure of extruded graphite. — Carbon, 1970, vol. 8, p. 689.

12-23. **Chari S. S., Joglekar G. D.** Rheological model and viscoelastic properties of green carbon rods. — Indian Journal of Technology, 1963, vol. 1, № 1, p. 405—408.

12-24. **Nelson J. B.** Characterization of the pore structure of carbons. — In: Second conference on industrial carbon and graphite. London: Society Chemical Industry, 1966, p. 90—100.

12-25. **Губкин С. И.** Теория течения металлического вещества. М.—Л.: ОНТИ, Гл. ред. литературы по цветной металлургии, 1935.

12-26. **Kilgore R. V., Williamson W. O.** Extrusion and microstructures of clay and clay-graphite mixtures. — American Ceramic Society Bulletin, 1968, vol. 47, № 8, p. 707—711.

12-27. **Фиалков А. С., Уманский Я. С.** Свойства металлокерамических материалов, полученных при прессовании выдавливанием. — Доклады АН СССР, 1954, т. 96, № 6, с. 1213—1216.

12-28. **Kemberling S. M., Walker P. L.** Compaction of natural graphite. — Tanso (Carbon), 1968, № 52, p. 2—8.

12-29. **Топоров Г. Н., Фиалков А. С., Семенов М. В.** Влияние окисления тонкодисперсных порошков графита на его прессуемость. — Порошковая металлургия, 1972, № 8, с. 85—88.

12-30. **Groszek A. I., Witherige R. E.** The importance of surface properties and particle shape in the compaction of graphite and  $\text{MoS}_2$  — Powder Metallurgy, 1972, vol. 15, № 30, p. 115—130.

12-31. **Исследование** усадки углеродной шихты в процессе горячего прессования/Непрошин Е. М., Островская Т. А., Сазонов Г. Г. и др. — Порошковая металлургия, 1974, № 3, с. 47—51.

12-32. **High density graphite molding.** — Technocrat, 1975, vol. 8, № 3, p. 42—43.

13-1. **Коршак В. В.** Особенности неравновесной поликонденсации. — Успехи химии, 1966, т. 35, вып. 6, с. 1030—1046.

13-2. **Базалей П. А., Смирнов В. А., Семченко П. Д.** Обжиг углеродных материалов термографическим методом. — Цветная металлургия, 1972, № 5, с. 22—23.

13-3. **Sharkey A. G., Logar A. F., Karn F. S.** Laser irradiation of oxidized coals. — Fuel, 1969, № 1, p. 95—96.

13-4. **Тян Л. С.** Исследование методом ЭПР процессов взаимодействия в смесях сажа — каменноугольный пек при нагревании. Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук. М., 1972. В надз. Ин-т горючих ископаемых АН СССР.

13-5. **Влияние температуры нагрева на изменение свойств композиции сажа — высокотемпературный пек в процессе спекания/** Волков В. З., Зусман Ю. Е., Фарберов И. Л., Фиалков А. С. — Химия твердого топлива, 1967, № 1, с. 121—125.

13-6. **Fitzer E., Mueller K., Schäffer W.** The chemistry of the pyrolytic conversion of organic compounds to carbon. — In: Chemistry and physics of carbon. Ed. by P. Walker, vol. 7, New York: M. Dekker Inc., 1971, p. 237—383.

13-7. Особенности формирования структуры материалов из термooкисленных пеков/Аверина М. В., Кондратьев И. А., Розсман И. М., Шейн Л. Н. — Химия твердого топлива, 1974, № 2, с. 117—125.

13-8. Волков В. З., Зусман Ю. Е., Фарберов И. Л. Изучение процесса дегазации сажевых композиций в процессе спекания. — Цветные металлы, 1967, № 1, с. 66—68.

13-9. Gibson J., Holohan M., Riley H. Amorphous carbon. — Journal of the Chemical Society, 1946, June, p. 456—461.

13-10. Evans S., Marsh H. The chemistry of formation of semicokes from aromatic systems using mass-spectroscopy. I. Carbonization of single substances and mixture there of. — Carbon, 1971, № 6, p. 733—746.

13-11. Ruland W. X-ray studies of the carbonization and graphitization of acenaphthylenes and bifluorenyl. — Carbon, 1965, vol. 2, № 4, p. 365—378.

13-12. Чалых Е. Ф., Розенман И. М. Некоторые вопросы кинетики окисления зеленых пекококовых образцов холодного прессования. — Цветные металлы, 1964, № 6, с. 44—47.

13-13. Микродинамика коксования связующего в пекококовых системах/Дмитриева Г. В., Рысс М. А., Смирнова А. С., Шуваев Э. А. — Цветные металлы, 1966, № 12, с. 63—67.

13-14. Singer L. S., Lewis J. C. An E. S. R. study of the carbonization of the aromatic hydrocarbons acenaphthylen. — Carbon, 1964, vol. 2, № 2, p. 115—120.

13-15. Формирование структуры при низкотемпературной карбонизации каменноугольного пека/Фиалков А. С., Пшеничкин П. А., Тянь Л. С. и др. — Химия твердого топлива, 1971, № 1, с. 167—170.

13-16. Фиалков А. С., Тянь Л. С., Казанова Г. Ф. Исследование методом электронного парамагнитного резонанса спекания сажепековой композиции в интервале 300—500°C. — Химия твердого топлива, 1972, № 5, с. 139—142.

13-17. Волков В. З., Фарберов И. Л., Фиалков А. С. О спекании сажепековых композиций без засыпки. — Химия твердого топлива, 1967, № 6, с. 103—109.

13-18. Влияние газовой среды реактора на коксовый остаток при обжиге заготовок горячего прессования/Судавский А. М., Бодоров И. М., Дукельский В. К. и др. — В кн.: Конструкционные материалы на основе углерода. М.: Металлургия, 1974, № 9, с. 21—26.

13-19. Автоклавный обжиг углеграфитовых материалов/Куров В. В., Мохов А. Ф., Столяров З. В. и др. — Цветные металлы, 1966, № 8, с. 70—72.

13-20. Влияние температуры прокалывания на электронный парамагнитный резонанс нефтяных коксов/Фиалков А. С., Давидович Я. Г., Пшеничкин П. А. и др. — Журнал физической химии, 1965, т. 39, № 4, с. 958—961.

13-21. John K. J., Datia K. K. Influence of prebake treatment on the strength of baked carbon products (moulded or extruded). — Carbon, 1975, vol. 13, № 5, p. 454—456.

13-22. Аронов С. Г., Нестеренко Л. Л. Химия твердых горючих ископаемых. Харьков. Изд-во Харьковского ун-та, 1960.

13-23. Ощепкова Н. В., Сухоруков И. Ф., Горпиненко М. С. Коксование пека в пленках. — Кокс и химия, 1965, № 7, с. 33—36.

13-24. Фриш М. А., Смирнова А. С., Доржиев М. Н. Исследование однородности графитированных электродов с применением

радиоактивного изотопа серы. — Журнал прикладной химии, 1965, т. 38, № 3, с. 537—545.

13-25. Wallouch R. W., Murty H. N., Heintz E. A. Pyrolysis of coal tar pitch binders. — Carbon, 1972, vol. 10, № 6, p. 729—735.

13-26. Hüttinger K. J. Discontinuities of the electrical resistivity and of Young's modulus of pitch bonded green carbon artifacts in the HTT range 400—500°C. — Carbon, 1971, vol. 9, № 6, p. 809—810.

13-27. О линейном расширении и усадке сажепековых композиций в процессе спекания/Волков В. З., Лакомская Г. В., Фарберов И. Л., Фиалков А. С. — Химия твердого топлива, 1967, № 2, с. 111—113.

14-1. Джейл Ф. Х. Полимерные монокристаллы. Л.: Химия, Ленинград. отд.-ние, 1968.

14-2. Влияние высоких давлений на графитацию коксов, обогащенных игольчатой и сферолитовой компонентами структуры/Хоменко А. А., Ганкевич Л. Т., Шуленни Б. М. и др. — Известия АН СССР, Неорганические материалы, 1976, т. 12, № 2, с. 229—232.

14-3. Hawthorne H. M. The mechanics of stretch-graphitization of glassy carbon fibres. — Journal Materials Science, 1976, vol. 11, p. 97—110.

14-4. Хакимова Д. К. Исследование структуры углеродных материалов методами рентгеновской дифракции, Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. физико-мат. наук. М.: 1975, 29 с. В надз. Моск. инж.-физ. ин-т.

14-5. Kipling J., Shooter P. The importance of fussion in the preparation of graphitizing carbon from organic solids. — In: Second conference on industrial carbon and graphite. London: Society Chemical Industry, 1966, p. 15—19.

14-6. Каталитическая графитация углерода/Лопатто Ю. С., Перезенцев В. П., Хакимова Д. К. и др. — Известия АН СССР, Неорганические материалы, 1973, т. 9, № 10, с. 1708—1711.

14-7. Christu N., Fitzer E., Fritz B. Graphitierungsgrad von künstlichen Graphiten. — Berichte Deutscher keramischer Gesellschaft, 1964, Bd 41, № 2, S. 143—152.

14-8. Modern aspects of graphite technology. Ed. by L. C. F. Blackman. New York: Academic Press, 1970. 320 p.

14-9. Maire J., Mering J. Graphitization of soft carbons. — In: Chemistry and physics of carbon. Ed. by P. Walker. New York: M. Dekker Inc., 1970, vol. 6, p. 125—190.

14-10. Pacault A. The kinetics of graphitization. — In: Chemistry and physics of carbon. Ed. by P. Walker. New York: M. Dekker, 1971, vol. 7, p. 107—154.

14-11. Franklin R. E. The interpretation of diffuse x-ray diagrams of carbon. — Acta Crystallographica, 1950, vol. 3, p. 107. The structure of graphitic carbons. — Acta Crystallographica, 1951, vol. 4, № 3, p. 253—261.

14-12. Kipling J. J., Shooter P. V., Young R. N. The effect of sulphur on the graphitization of carbon derived from polyvinylchloride—sulphur systems. — Carbon, 1966, vol. 4, p. 333—341.

14-13. Гегузин Я. Е. Физика спекания. М.: Наука, 1967.

14-14. Фиалков А. С., Бавер А. И., Смирнов Б. Н. О структурных изменениях при нагревании неграфитирующихся углеродных материалов. — Химия твердого топлива, 1970, № 6, с. 95—100.



14-15. **Whittaker M. P., Grindstaff L.** The irreversible expansion of carbon bodies during graphitization. — Carbon, 1969, vol. 7, p. 615—621.

14-16. **Delhaes P., Marchand A.** Propriétés électroniques d'un coke de brai dope au bore. — Carbon, 1965, vol. 3, № 2, p. 115—124.

14-17. **Kanter M. A.** The mechanism for atom motion in graphite crystals. — In: Kinetics of high-temperature processes. New York: Technology Press of Massachusetts Inst. of Techn., 1958, p. 61—64.

14-18. **Гегузин Я. Е., Лившиц И. М.** О механизме и кинетике «залечивания» изолированной поры в кристаллическом теле. — Физика твердого тела, 1962, т. 4, вып. 5, с. 1326—1333.

14-19. **Oberlin A., Terriere G.** Graphitization studies of soft carbons and antracites by electron microscopy. — In: 11<sup>th</sup> biennial conference on carbon. Gatlinburg, Tennessee: American Carbon Committee, 1973, p. 24—25.

14-20. **Fitzer E., Weisenburg S.** Graphitization studies by «in situ» X-ray technique. — In: 11<sup>th</sup> biennial conference on carbon. Gatlinburg, Tennessee: American Carbon Committee, 1973, p. 22—23.

14-21. **Возникновение** полос деформации при нагружении высокотемпературного пироуглерода/Фиалков А. С., Смирнов Б. Н., Рабинович С. М. — Доклады АН СССР, 1976, т. 225, № 2, с. 387—389.

14-22. **Böder H., Fitzer E.** Effect of hot-pressing on the structure of carbon artifacts. — Carbon, 1970, vol. 8, p. 453—466.

14-23. **Noda T., Kato H.** Heat treatment of carbon under high pressure. — Carbon, 1965, vol. 3, № 3, p. 289—297.

14-24. **Noda T.** Graphitization of carbon under high pressure. — Carbon, 1968, vol. 6, № 2, p. 125—133.

14-25. **Effect of pressure on graphitization of carbon. VII Effect of pre-heat-treatment on graphitization of carbon under high-pressure/Kamiya K., Inagaki M., Saito H., Noda T.** — Bulletin Chemical Society of Japan, 1970, vol. 43, № 3, p. 926—930.

14-26. **Marsh H., Warburton A.** Catalysis of graphitization. — Journal Applied Chemistry, 1970, vol. 20, № 5, p. 133—142.

14-27. **Oberlin A., Rouchy J. P.** Transformation des carbones non graphitables par traitement thermique en presence de fer. — Carbon, 1971, vol. 9, N 1, p. 39—46.

14-28. **Городецкий А. Е., Евко Э. И., Захаров А. П.** Кристаллизация аморфного углерода движущимися частицами никеля. — Физика твердого тела, 1976, т. 18, № 2, с. 619—621.

14-29. **White J. L., Price R. J.** Hot working of graphite for graphite matrix nuclear fuels. — Carbon, 1965, vol. 2, № 4, p. 327—336.

14-30. **Lowell C. E.** Solid solution of boron in graphite. — Journal of the American Ceramic Society, 1967, vol. 50, № 3, p. 142—144.

14-31. **Влияние** бора на некоторые физические характеристики искусственных графитов/ Котосонов А. С., Демин А. В., Положихин А. И. и др. — Химия твердого топлива, 1970, № 3, с. 115—120.

14-32. **Wege E.** Studies on the influence of graphitization time and temperature on the ash content of electrographite. — Carbon, 1965, vol. 2, № 4, p. 349—353.

14-33. **Фиалков А. С., Давидович Я. Г., Юрковский И. М.** О предпочтительной кристаллизации в углеграфитовых материалах. — Доклады АН СССР, 1966, т. 166, № 1, с. 77—79.

14-34. **Влияние** механического давления при карбонизации органических полимеров на их графитируемость при высоких температурах/Котосонов А. С., Винников В. А., Фролов В. И., Островнов Б. Г. — Доклады АН СССР, 1969, т. 185, № 6, с. 1316—1319.

14-35. **Деформация** частиц кокса марки КНПС в процессе термомеханической обработки/Непрошин Е. И., Островская Т. А., Сазонов Г. Г. и др. — В кн.: Конструкционные материалы на основе углерода. М.: Металлургия, 1974, № 9, с. 59—66.

14-36. **Явление** ускоренного испарения углерода из металлокарбидных и карбидоуглеродных эвтектик/Елютин В. П., Костинов В. И., Маурах М. А., Шипков Н. Н., Березин И. А., Соседов В. П., Бобковский В. Н., Непрошин Е. И., Пеньков И. А. Диплом на открытие № 143, заявка № ОТ-7734 от 23 июля 1970 г. Оpubл. в бюл. «Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки», 1974, № 41, с. 2.

14-37. **Новый** класс искусственных графитов/Демин А. В., Ракчеева В. И., Перкова Г. А., Шипков Н. Н. — Цветные металлы, 1970, № 4, с. 61—62.

14-38. **Исследование** взаимодействия стеклоуглерода с расплавом ZrC-C эвтектического состава/Непрошин Е. И., Островская Т. А., Пернов А. В. и др. — Коллоидный журнал, 1974, т. 36, № 5, с. 883—888.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

### А

- Антрацит 62
  - свойства 63, 69
  - структура 65
- Атом углерода 8

### Б

- Вальцевание 207
  - движение массы 209
- Виброформование 223
- Волокна углеродные 150
  - вискозные 152, 159, 167, 168, 170, 175
  - методы получения 153
  - микроструктура 172, 173, 175, 176, 177
  - термическое разложение:
    - полиакрилонитрильного 153
    - гидратцеллюлозного 164, 169

### Г

- Гибридизация 9, 10
- Графит натуральный 94, 272
  - аморфизированный 98
  - дефекты 102
  - двойникование 104
  - дислокации 105
  - классификация 94, 96, 100
  - коллоидный 107
  - макроструктура 97
  - текстура 105
- Графитация 255
  - влияние внешней среды 292
    - водорода 270
    - давления 281
    - минеральных добавок 286
  - кинетика 267, 273, 278
  - количественная оценка 261
  - линейные изменения 271
  - механизм 258, 262

### И

- Инфракрасные спектры:
  - лека 55
  - синтетического связующего 142

### К

- Кокс:
  - графитируемость 34
  - двухфазная структура 29
  - нефтяной 12, 22, 26, 179, 191, 271
  - пекковый:
    - микроструктура 43, 44
    - свойства 36
  - сланцевый 46
  - свойства 47

### М

- Мезофаза 23, 37, 92, 239, 242, 259
  - коалесценция 39
  - микроструктура 38
- Механокрекинг 79
  - при смешении 210

### П

- Парамагнитные центры 40, 78, 88, 138, 171, 182, 248
- Пек каменноугольный 12, 13, 14, 52
- Пироуглерод см. Углерод пиро-литический
- Прессование:
  - без связующего 216, 233
  - выдавливанием 228
  - в прессформе 214, 217, 219
  - ориентация частичек 230
- Пористая структура 16, 33, 74, 146, 231, 232, 259, 278
- Прокаливание 179

Пропитка:  
жидкими веществами 5, 133  
пиролитическим углеродом  
132

## Р

Раствор твердый бора в угле-  
роде 291

## С

Сажа 5  
микроструктура 75, 78  
печная 5, 69  
функциональные группы на  
поверхности 83, 85  
Сажевые агрегаты 80, 81  
Связи химические 9, 50  
Связующее 48  
влияние микродобавок на  
свойства 59  
вязкость 49  
дегидрополиконденсация  
237  
классификация по раство-  
римости 56, 58  
нефтяное 52  
синтетическое 61  
отверждение 137  
пиролиз 139

структура 53  
функциональные груп-  
пы 53, 54

Смещение 236  
кинетика 201  
непрерывное 205

Спекание 236  
Стеклоуглерод 135, 257, 260  
микроструктура 144, 145  
технологическая схема 135  
химические связи 144

## У

Угол смачивания 18  
— — влияние растворителей 20  
Углерод пиролитический 112  
влияние добавок к углево-  
дорам на структуру и  
свойства 122, 125, 126  
механизм образования 114,  
118, 120, 124  
микроструктура 122  
структура 117

## Э

Электроды угольные 5  
Электронный парамагнитный  
резонанс 40, 58, 78, 79, 89,  
92, 162

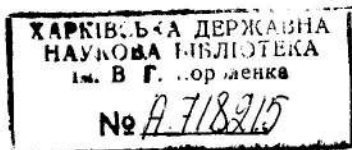
## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
Введение . . . . .	5
<b>Часть первая</b>	
<b>Систематика зависимости структуры и свойств углеграфитовых материалов от их состава</b>	
<i>Глава первая. Общие сведения . . . . .</i>	8
<i>Глава вторая. Структура и свойства композиций кокс—связующее . . . . .</i>	12
2-1. Зависимость свойств композиций нефтяной кокс—связующее от их состава . . . . .	12
2-2. Влияние различных видов нефтяного кокса на свойства углеродных композиций на их основе . . . . .	22
2-3. Структура и свойства композиций пековый кокс—связующее . . . . .	35
2-4. Влияние структуры сланцевого кокса на свойства композиций . . . . .	46
2-5. Структура и свойства связующего и их влияние на структура коксопечковых композиций . . . . .	48
а) Основные функции, выполняемые связующим при формировании углеграфитовых материалов . . . . .	48
б) Нефтяное связующее . . . . .	52
в) Структура связующего . . . . .	53
г) Классификация по растворимости и свойства некоторых фракций связующего . . . . .	56
д) Модифицирование связующего . . . . .	58
е) Синтетические связующие . . . . .	61
2-6. Структура и свойства материалов на основе антрацита . . . . .	62
<i>Глава третья. Структура и свойства композиций сажа—связующее . . . . .</i>	69
3-1. Зависимость структуры и свойств от состава . . . . .	69
3-2. Структура сажевых агрегатов . . . . .	75
<i>Глава четвертая. Физико-химическое взаимодействие между поверхностью углеродных порошков и связующим . . . . .</i>	83
4-1. Функциональные группы на поверхности углеродных порошков . . . . .	83
4-2. Влияние химических свойств поверхности углеродных порошков на формирование структуры и свойств углеграфитовых материалов . . . . .	85
4-3. Процессы взаимодействия парамагнитных центров, находящихся на поверхности углеродных порошков и в связующем . . . . .	88

<i>Глава пятая. Структура и свойства натурального графита</i>	94
5-1. Общие сведения . . . . .	94
5-2. Морфологические виды . . . . .	96
5-3. Аморфизированные графиты . . . . .	98
5-4. Технологическая классификация . . . . .	100
5-5. Дефекты в графите . . . . .	100
5-6. Текстура графитовых частичек . . . . .	105
<i>Глава шестая. Коллоидный графит</i> . . . . .	107
<i>Глава седьмая. Пиролитический углерод</i> . . . . .	112
7-1. Введение . . . . .	112
7-2. Механизм и кинетика образования пироуглерода . . . . .	114
7-3. Влияние параметров процесса осаждения на структуру и свойства пироуглерода . . . . .	122
7-4. Зависимость скорости осаждения и структуры от состава газов . . . . .	124
7-5. Влияние свойств поверхности отложения на структуру пироуглерода . . . . .	128
7-6. Термическая и термопластическая обработка . . . . .	130
7-7. Объемное уплотнение углеграфитового материала пиролитическим углеродом . . . . .	132
<i>Глава восьмая. Стеклоуглерод</i> . . . . .	135
8-1. Введение . . . . .	135
8-2. Формирование структуры сетчатых полимеров . . . . .	135
8-3. Пиролиз сетчатых полимеров . . . . .	139
8-4. Формирование структуры и свойств стекловидного углерода . . . . .	143
<i>Глава девятая. Углеродные волокна, ткани, войлоки</i> . . . . .	150
9-1. Введение . . . . .	150
9-2. Методы получения углеродных волокон . . . . .	153
9-3. Термическое разложение полимерного волокна . . . . .	153
а) Полиакрилонитрильные волокна . . . . .	153
б) Гидратцеллюлозные волокна . . . . .	163
9-4. Структурные превращения и формирование свойств углеродных волокон при нагревании . . . . .	167
9-5. Модифицирование углеродных волокон . . . . .	173
9-6. Модель структуры углеродного волокна . . . . .	176
<b>Часть вторая. Формирование структуры и свойств на различных стадиях технологической обработки</b>	
<i>Глава десятая. Прокаливание</i> . . . . .	179
10-1. Общие сведения . . . . .	179
10-2. Структурная перестройка при прокаливании . . . . .	181
10-3. Изменение структуры коксов при прокаливании в зависимости от субструктуры . . . . .	184
10-4. Изменение элементарного состава и свойств поверхности коксов в зависимости от температуры прокаливания . . . . .	186
10-5. Линейные изменения коксов при прокаливании . . . . .	190
10-6. Изменение электрофизических свойств при прокаливании . . . . .	192

<i>Глава одиннадцатая. Подготовка пресс-массы и пресс-порошков</i>	195
11-1. Подбор гранулометрического состава углеродных порошков	195
11-2. Смешение	197
а) Оценка качества смешения	197
б) Кинетика смешения	201
в) Непрерывное смешение	205
г) Вальцевание	207
д) Механо- и термохимические изменения при смешении	210
<i>Глава двенадцатая. Формование</i>	212
12-1. Сравнительная характеристика различных методов формования	212
12-2. Процессы, происходящие при уплотнении углеродных порошков	214
а) Уравнение прессования	214
б) Влияние давления прессования на упругое последствие	214
12-3. Прессование в пресс-форме	217
а) Распределение давления в прессуемом материале	217
б) Стадии формования	219
12-4. Виброформование	223
12-5. Изостатическое формование	225
12-6. Динамическое формование	227
12-7. Прессование выдавливанием	228
12-8. Формование углеродных порошков без связующего	233
<i>Глава тринадцатая. Спекание</i>	236
13-1. Стадии спекания	236
13-2. О процессах догидрополиконденсации связующего	237
13-3. Дополнительные сведения об образовании мезофазы в связующем при спекании	242
13-4. Влияние различных факторов на пирогенетические процессы при спекании	244
а) Внешняя среда	245
б) Давление	246
в) Температура	247
г) Скорость нагревания	252
<i>Глава четырнадцатая. Графитация</i>	254
14-1. Структурная классификация углеродных веществ и углеграфитовых материалов	254
14-2. Структурные изменения при нагревании	262
а) Графитирующиеся материалы	262
б) Неграфитирующиеся материалы	268
14-3. Линейные изменения при графитации	271
14-4. Кинетика графитации	273
14-5. Изменение структуры материалов в зависимости от условий графитации	281
а) Давление	281
б) Минеральные добавки	286
в) Внешняя среда	292
14-6. Газотермическая обработка	292
<b>Список литературы</b>	295

862298



19. IV. 79

**АБРАМ САМУИЛОВИЧ ФИАЛКОВ**  
**УГЛЕГРАФИТОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

Редактор *Н. И. Тихонова*  
Редактор издательства *И. В. Антик*  
Обложка художника *Н. Т. Ярешко*  
Художественный редактор *Д. И. Чернышев*  
Технический редактор *Т. И. Погудаева*  
Корректор *З. Б. Драновская*

**ИБ № 864**

Сдано в набор 28.07.78  
Формат 84×108<sup>1/32</sup>  
Печать высокая  
Тираж 3000 экз.

Подписано к печати 27.12.78  
Бумага типографская № 1  
Усл. печ. л. 16,8  
Заказ 776

Т-12048  
Гарн. шрифта литературная  
Уч.-изд. л. 18,12  
Цена 1 р. 10 к.

Издательство «Энергия», 113114, Москва, М-114, Шлюзовая наб., 10  
Московская типография № 10 Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли. 113114, Москва, М-114, Шлюзовая наб., 10.