

ВУГЛЕГРАФІТОВІ МАТЕРІАЛИ

Ціль роботи: дослідження структури та властивостей вуглеграфітових матеріалів.

4.1. Загальні теоретичні відомості

Необхідність розгляду вуглеграфітових і вуглецевих матеріалів причинена широким застосуванням їх у конструкціях РДТТ. Ці матеріали практично не плавляться, а лише сублимують за дуже високих температур, мають низьку щільність, високу вогнетривкість і відмінну властивість підвищення механічної міцності із зростанням температури.

Окрім того, теплозахисні та ерозійностійкі матеріали на основі феноло-формальдегідних та інших зв'язних, що містять вуглець, під час роботи у високотемпературних і швидкісних потоках газів перетворюються на вуглець, і ми розглядаємо в цих умовах роботу коксового залишку.

Важливою обставиною є і те, що вуглецеві матеріали широко застосовуються в інших галузях техніки, у тому числі в ядерній, металургійній, в машинобудуванні, електротехніці, електроніці і т. ін. Ці матеріали викликають зацікавленість ще й тому, що вони мають багато властивостей металів (електропровідність, теплопровідність) і разом з тим якості, притаманні неметалам, такі як крихкість, відсутність деформації за будь-яких температур, а за технологією отримання наближаються до композиційних матеріалів і навіть кераміки.

Графіт є одним з алотропічних різновидів вуглецю. Як і в алмазі, у графіті кожен атом вуглецю утворює один з одним чотири зв'язки. Однак ці зв'язки не однакові. Три з них є σ -зв'язками утвореними в результаті перекривання sp^2 -орбіталей атомів вуглецю. Усі вони розташовуються в одній площині під кутом 120° , утворюючи безперервну плоску сітку, що складається з правильних шестикутників, у кутах яких знаходяться атоми вуглецю. Четвертий π -зв'язок утворюється за рахунок перекривання пелюстків p -орбіталей вище і нижче площини, у якій розташовані атоми вуглецю. π -зв'язок утворює суцільну електронну хмару по всьому шару атомів вуглецю, як і у випадку металевого зв'язку. Вуглецеві шари у графіті зв'язані дуже слабкими силами міжмолекулярної взаємодії. Ці особливості будови графіту й обумовлюють такі його властивості, як електропровідність, шаруватість і т.д.

Графіт, якщо розглядати його ідеалізовану структуру, являє собою безперервний ряд шарів, рівнобіжних основній площині, що складаються з гексагонально зв'язаних один з одним атомів вуглецю (рис. 4.1). За взаємним зсувом цих шарів у площині розрізняють гексагональну і ромбоєдричну форми. У гексагональній формі шари чергуються за схемою А-В-А-В..., а в ромбоєдричній – за схемою А-В-С-А-В-С...

Відстань між будь-якими сусідніми атомами вуглецю в площині шару дорівнює 0,1415 нм, між сусідніми шарами – 0,3354 нм.

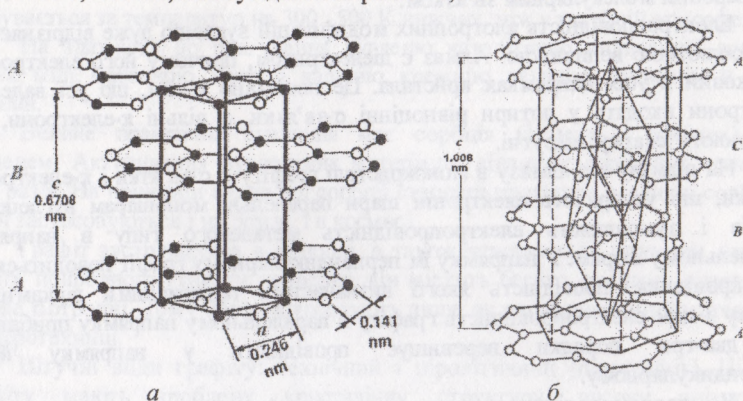


Рис.4.1. Структура графіту:
а – α -графіт; б – β -графіт

Така будова приводить до анізотропії фізичних властивостей графіту в напрямках рівнобіжному і перпендикулярному злому.

Розглянемо структуру характерну для монокристала графіту. Реальні тіла складаються з безлічі областей упорядкованості вуглецевих атомів, що мають кінцеві розміри, які відрізняються на кілька порядків для різних зразків вуглецевих тіл графітової чи графітоподібної структури. Структура цих областей може наближатися до ідеальних решіток графіту чи відрізнятися від неї за рахунок перекручувань усередині шарів, так і за рахунок порушень їхнього чергування. Такі області упорядкованості називаються кристалітами і мають власні геометричні характеристики: L_a – середній діаметр, L_c – середня висота кристаліта і d_{002} – середня відстань між зломами у кристаліті. Ці величини визначаються за допомогою рентгенографічного аналізу. Крім того, у реальних графітових тілах є деяка кількість неупорядкованих атомів (аморфний вуглець), що займають простір між кристалітами чи впроваджені між шарами. Ці атоми можуть, знаходитися в sp , sp^2 чи sp^3 – гібридному стані.

Особливість будови кристалічної решітки графіту, включаючи наявність в ній вільних електронів, зумовлює його фізичні властивості: низьку твердість, низький коефіцієнт тертя, високу електропровідність, близьку до металів, металевий блиск, непрозорість та ін. Важливе промислове значення мають також висока теплопровідність, вогнестійкість, хімічна твердість, гідрофобність, виключно висока жирність і пластичність, висока здатність утворювати тонкі плівки на твердих поверхнях.

Графіт кристалізується в гексагональній сингонії; його шарувата кристалічна структура характеризується доволі міцним ковалентним

гомеополярним зв'язком атомів вуглецю в межах шару, і досить слабким міжшаровим молекулярним зв'язком.

Електропровідність алотропних модифікацій вуглецю дуже відрізняється за абсолютною величиною. Алмаз є діелектриком, причому його електроопір однаковий в усіх напрямках кристала. Це пов'язано з тим, що усі валентні електрони входять у чотири рівноцінні σ -зв'язки, а вільні π -електрони, що утворюють хмарку, відсутні.

На відміну від алмазу в монокристалі графіту є σ -зв'язки і π -електронні хмарки, що утворюють електронні шари паралельні моношарам вуглецевих атомів і зумовлюють електропровідність металевого типу в напрямку паралельному шарам. У напрямку їм перпендикулярному графіт поводить ся, як напівпровідник, провідність якого визначається позитивними дірками. У зв'язку з цим електропровідність графіту в паралельному напрямку приблизно на два-три порядки перевищує провідність у напрямку йому перпендикулярному.

У полікристалічних вуглецевих матеріалах загальна провідність визначається двома складовими: електропровідністю кристалітів, металевою за своїм типом, і провідністю аморфного вуглецю-напівпровідника. Цим обумовлена, екстремальна залежність електропровідності багатьох вуглеграфітових матеріалів від температури: електроопір напівпровідника з ростом температури падає, а металу росте. Тому існує мінімум температурної залежності опору, причому його положення зсувається в область більш низьких температур при удосконаленні кристалічної структури зразка. Таким чином, за положенням екстремуму можна судити про ступінь наближення структури до ідеальної графітової.

Графіт не стоплюється при атмосферному тиску, а при 3700 °С сублімує (випаровується), минаючи стадію плавлення, з витратою значної теплової енергії на цей процес (рідкий стан вуглецю може бути досягнуто лише при 4000 °С и тиску вище 10 МПа). Вуглеграфітові матеріали вельми інертні в хімічному відношенні до багатьох реагентів за невисоких температур. Вони використовуються, скажімо, для виготовлення кислотостійкої апаратури. Та разом з підвищенням температури їхня хімічна активність різко змінюється. Окиснення аморфних вуглецевих матеріалів починається вже за температури 620 К, графіту - за 720 К.

Разом з підвищенням температури графітації підвищується й температура окиснення і займання.

Вуглець не реагує з азотом, але за деякими відомостями останній починає реагувати з поверхнею графіту за $T_w = 2\ 800\text{ К}$, тоді як сублімація останнього стає суттєвою за $T_w > 3\ 300\text{ К}$ (T_w - температура поверхні). При сублімації графіту утворюється головним чином молекула вуглецю C_3 . За відомостями Ю. В. Полежаєва і Ф. Б. Юревича, за температури гальмування набігаючого газового потоку $T_c = 6\ 000\text{ К}$ і тиску $P_c = 5 \cdot 10^{-3}\text{ Па}$, 30 % графіту виноситься у вигляді ціаністих сполук. Хімічна активність вуглецевих матеріалів визначається ступенем упорядкування і щільністю вуглецевої речовини,

величиною графітових кристалів, наявністю хімічно зв'язаних або адсорбованих водню і інших газів. Так, реакція карбідотворення в вакуумі відбувається за температур на 300...500 К нижчих, ніж у захисній атмосфері.

На здатність до реагування вуглецю каталітично впливають домішки заліза, міді, марганцю, натрію, кальцію, кремнію, ванадію, алюмінію й інших металів.

Велике практичне значення має сорбція (фізична і хімічна) газів вуглецем. Активування вуглецевих матеріалів підвищує сорбційну ємність в 2...5 разів. На принципі вугільної сорбції створені протигазу, медичні сорбенти, котрі застосовуються і на Землі, і в космосі.

Графіт зустрічається в природі, а також утворюється штучним шляхом. Якість природного графіту невисока, він містить багато домішок, властивості майже ізотропні. Тому його застосовують лише як антифрикційний матеріал і в електротехніці.

Штучні види графіту: технічний і піролітичний (пірографіт). Ці види графіту мають зроблену кристалічну структуру, високу анізотропію властивостей і є високотемпературними конструкційними матеріалами.

Найважливіші вихідні матеріали для отримання графіту є нафтовий кокс, пековий кокс, антрацит, натуральний графіт, сажа, деревне вугілля, зв'язні матеріали, спеціальні добавки.

Нафтовий кокс. Продукт перегонки нафти. Спочатку отримують нафтовий пек (смола), котра становить 8...10 % перероблюваної нафти. Це - важка фракція або крекінг-залишок. Із отриманого пеку шляхом полімеризації й карбонізації отримують нафтовий кокс. Він становить 10 % від пеку чи 1 % від переганої нафти.

Пековий кокс. Продукт розкладання кам'яновугільного пеку, який утворюється під час коксування вугілля.

Антрацит. Різновид кам'яного вугілля, яке вирізняється пониженою зольністю і підвищеним вмістом вуглецю (93...97 %).

Натуральні графіти. Добуваються в якості сировини з графітових руд, котрі являють собою суміш кристалів графіту й глини. Вміст графіту в залежності від родовища коливається від 15 % до 90 %. Вилучається методом флотації.

Сажа. Продукт розкладання вуглеводнів за обмеженого доступу повітря чи за цілковитої його відсутності. Є багато різновидів сажі, котрі вирізняються шляхом отримання і вихідною сировиною. Буває газова, канална, лампова, ацетиленова і т. ін.

Має високу хімічну активність, невеликі розміри частинок, особливу кристалічну структуру, уподоблену структурі графіту, але шестикутні сітки вигнуті. У зв'язку з відкриттям карбінів і фулеренів погляд на кристалічну структуру сажі, можливо, зміниться.

Якість сажі залежить від температури графітизації, яка може сягати 3100 К. Розмір частинок - 10...350 нм. Іноді йдеться про білу сажу, але це може бути аморфний оксид кремнію, нітриди, котрі вводяться в якості пігментів або

твердих мастил.

Деревне вугілля. Випалюється з березових дров у спеціальних ретортах за температури 600...650 К без доступу повітря.

Зв'язні матеріали. Це - нафтовий та кам'яновугільні пеки, кам'яновугільні, фенольні, фуранові та інші смоли, дьоготь.

Спеціальні добавки. Вводяться для надання необхідних властивостей вугільним матеріалам у таких виробках, як щітки, контакти та інші. В якості добавок використовують мідь, срібло і т. ін.

Подрібнені матеріали сировини та зв'язний матеріал змішуються в певних пропорціях. Із суміші пресують заготовки або ж готові вироби - в прес-формах чи на прошивних пресах.

Спресовані заготовки піддають випалюванню, яке відбувається трьома стадіями:

- полімеризація і видалення летких складових за температури 500...550 К;
- піроліз та коксування зв'язного матеріалу в камерних печах за температури 1 200... 1 700 К, в цей час відбувається подальше видалення летких складових, перебудова коксової речовини, утворення пор; загалом цей процес зветься карбонізацією;
- графітація - процес високотемпературної обробки вуглецевих матеріалів, за якого відбувається переведення їх до стану кристалічного графіту; температура повної графітації в залежності від сировини, призначення готових виробів коливається від 2 500 до 3 300 К, при цьому підвищення температури скорочує увесь процес і поліпшує якість.

Усі названі перетворення відбуваються і під час роботи полімерних ерозійностійких матеріалів у високотемпературних газових потоках, що є дуже важливим, бо при цьому підвищується ефективна ентальпія ТЗП. Оскільки під час полімеризації, карбонізації і графітації відбувається видалення летких речовин, структурна перебудова, в вуглецевих і графітізованих матеріалах утворюються пори, причому пористість може сягати 50 %, наприклад в графіті ПроГ-2 400.

Іноді навмисно отримують пористі заготовки вуглецевих матеріалів задля того, щоб піддати їх просочуванню необхідними компонентами в залежності від застосування.

Якщо потрібен щільний графіт, то отримані заготовки після графітації чи карбонізації просочують пеками або смолами - під тиском у спеціальних ретортах чи гідроклавах. Після цього заготовки знову піддають випалюванню за всіма стадіями.

Операції просочування - випалювання повторюють кілька разів. Маркування деяких графітів цілком відображує кількість цих операцій. Наприклад, маркування ЗОПГ означає: 3 цикли випалювання (О - обжиг - рос), просочення, графітації; 5ОПГ-3 000-24 - це 5 таких циклів, плюс 24 години випалювання за температури 3 000 °С (3 273 К).

Графітація здійснюється в електронагрівальних печах - резисторних або індукційних, де нагрівачем служать власне заготовки, що графітуються,

ущільнені поміж собою за допомогою графітової кришки.

Цей процес дуже відповідальний, особливо до небажаних наслідків призводить несанкціоноване раптове вимикання електроенергії, адже при цьому піддаються руйнації охолоджувані водою струмопідводи й інші системи, що може вивести з ладу піч, порушити весь хід процесу, перервати або й зовсім зупинити графітацію. Тривалість повного циклу виготовлення деяких графітізованих матеріалів складає кілька місяців (іноді понад шість). Тому на заводах, що виробляють таку продукцію і за традицією звуться електродними, передбачено кілька паралельних ліній.

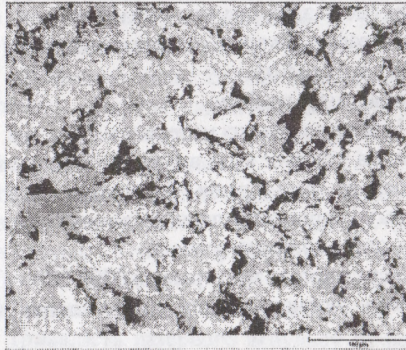


Рис. 4.2. Мікроструктура графіту

Піролітичний графіт утворюється із газоподібної сировини. Він являє собою продукт піролізу вуглеводнів (метану), який осаджується на нагрітих до 1000 – 2500 °С поверхнях форми з технічного графіту або кераміки. Отриманий пірографіт можна відокремити від підложки й отримати деталь або наносити його у вигляді покриття на різні матеріали з метою захисту їх від дії високих температур.

Промисловістю випускаються наступні марки графіту: АО-1500, АГ-600, ГМЗ, МГ, МПГ, ЕГ, ППГ, ВК-20, УТМ-8, ТГ-2, УПВ-1 та ін.

Графіт має гарні антифрикційні властивості, тому він застосовується у якості антифрикційних матеріалів, основною перевагою яких є здатність працювати без змазування в умовах високих або низьких температур, більших швидкостей, агресивних середовищ і т.п.

Графіт застосовують у високонагрівальних конструкціях літальних апаратів і їхніх двигунів, в енергетичних ядерних реакторах, для виготовлення електродів, що не плавляться, при зварюванні й плавленні металів і у вигляді вуглеграфітових волокнистих виробів.

4.2 Порядок проведення роботи

Студент отримує зразки вуглеграфітових матеріалів. Виготовляє мікрошліф. Вивчає мікроструктури зразків та фази. Замальовує мікроструктури

зразків з позначенням фаз. Визначає функція кожної фази у мікроструктурі. Приводить таблицю основних властивостей матеріалу.

4.3 Зміст звіту

Назва роботи, мета роботи, теоретичні відомості, результати дослідження, аналіз результатів дослідження, висновки.

Контрольні питання

1. Основні властивості графіту.
2. Типи графітових матеріалів.
3. Сировина для одержання штучного графіту.
4. Піролітичний графіт. Джерела одержання й умови утворення.
5. Промислові марки графіту.
6. Області використання графіту.
7. Властивості вуглеграфітових матеріалів.
8. Скільки зв'язків утворює атом вуглецю у молекулі графіту?
9. Чим обумовлена анізотропія фізичних властивостей графіту в напрямках рівнобіжному і перпендикулярному злому?
10. У чому суть операції просочування?
11. Як поводиться графіт за температури 3700 °C?
12. Яка тривалість повного циклу виготовлення графітізованих матеріалів?
13. Які існують стадії випалювання?
14. Що таке графітізація?
15. З якою метою до графіту додають спеціальні домішки?
16. На що впливає температура графітізації?
17. Що роблять для ущільнення графіту?
18. З якою метою отримують пористі заготовки?
19. За якої температури проводять графітізацію?
20. Що таке антрацид?