

ГРАФИТ - аллотропная модификация углерода, наиболее устойчивая при обычных условиях. Графит - распространенный в природе минерал. Встречается обычно в виде отдельных чешуек, пластинок и скоплений, разных по величине и содержанию графита. Различают месторождения кристаллического графита, связанного с магматическими горными породами или кристаллическими сланцами, и скрытокристаллического графита, образовавшегося при метаморфизме углей. Содержание графита в кристаллических сланцах составляет 3-20%, в магматических горных породах 3-50%, в углях 60-85%.

Кристаллическая структура. Кристаллическая решетка графита бывает гексагональная (см. рис. 1) и ромбоэдрическая. Гексагональная состоит из параллельных слоев (базисных плоскостей), образованных правильными шестиугольниками из атомов С. Углеродные атомы каждого слоя расположены против центров шестиугольников, находящихся в соседних слоях (нижнем и верхнем); положение слоев повторяется через один, а каждый слой сдвинут относительно другого в горизонтальном направлении на 0,1418 нм.

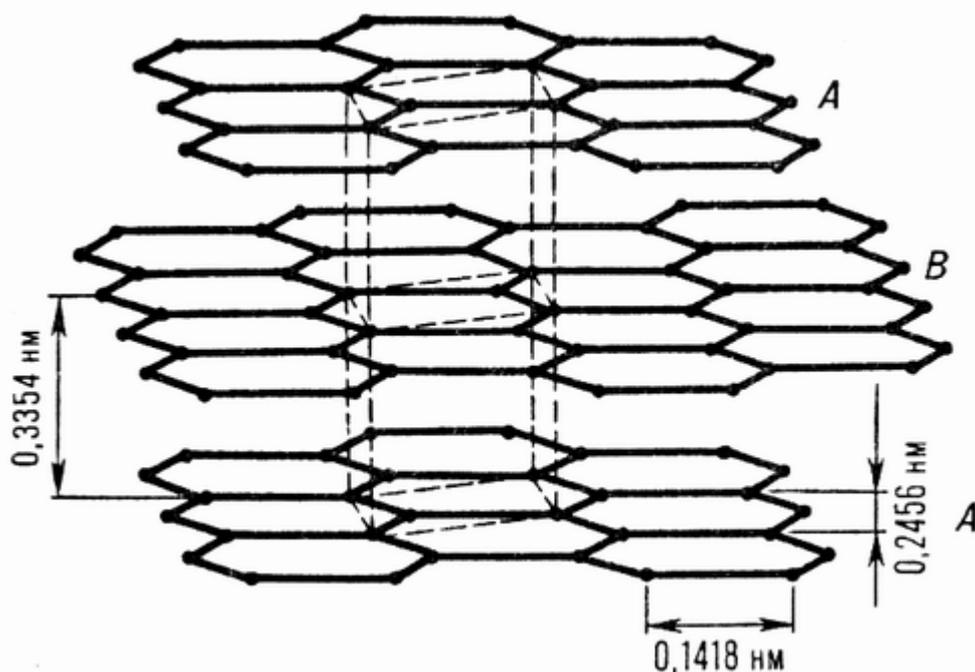


Рис. 1. Кристаллическая решетка графита (природного цейлонского). А, В - углеродные слои; пунктирными линиями показана элементарная кристаллическая ячейка.

В ромбоэдрической решетке положение плоских слоев повторяется не через один слой, как в гексагональной, а через два. В природном графите содержание ромбоэдрической структуры доходит до 30%, в искусственно полученных графитах наблюдается только гексагональная. При 2230-3030°C ромбоэдрический графит полностью переходит в гексагональный.

Внутри слоя связи между атомами ковалентные, образованы sp^2 -гибридными орбиталями. Взаимодействие между слоями осуществляются ван-дер-ваальсовыми силами. Для природного (цейлонского) графита межслоевое расстояние при нормальных условиях 0,3354 нм. Энергия связи между слоями гексагонального графита составляет 16,75 Дж/моль (15°C), 15,1 Дж/моль (-134,15°C). Энергия связи С-С в слое 167,6 Дж/моль (1118°C).

В кристаллической решетке графита могут наблюдаться вздутия, искривления углеродных сеток и дефекты тонкого строения. В результате коагуляции вакансий могут образоваться микрополости диаметром до 3 мкм. Объединение отдельных участков этих дефектов приводит к возникновению краевых дислокации, а также дислокационных петель величиной 0,1-1,0 мкм.

Концентрация вакансий в графите увеличивается при его нагревании, например при 3650°C она достигает 0,5 атомных процента. Дефекты могут возникать и при внедрении в решетку как углеродных атомов, так и гетероатомов.

Свойства. Графит - жирное на ощупь вещество черного или серо-черного цвета с металлическим блеском. Его свойства зависят от происхождения или способа получения. Наиболее правильные кристаллы образует минерал цейлонских месторождений.

Искусственный графит получают разными способами:

- 1) *Ачесоновский графит*: нагреванием смеси кокса или каменного угля с пеком.
- 2) *Рекристаллизованный графит*: термомеханической обработкой смеси, содержащей кокс, пек, природный графит и карбидообразующие элементы.
- 3) *Пирографит*: пиролизом газообразных углеводородов.
- 4) *Доменный графит*: выделяется при медленном охлаждении больших масс чугуна.
- 5) *Карбидный графит*: образуется при термическом разложении карбидов.

При атмосферном давлении, выше 2000°C графит возгоняется, в парах обнаружены молекулы, содержащие от одного до семи атомов С. При высоких давлениях и нагревании образуется алмаз (рис. 2). Тройная точка (графит-жидкость-пар): температура 4130°K , давление 12 МПа.

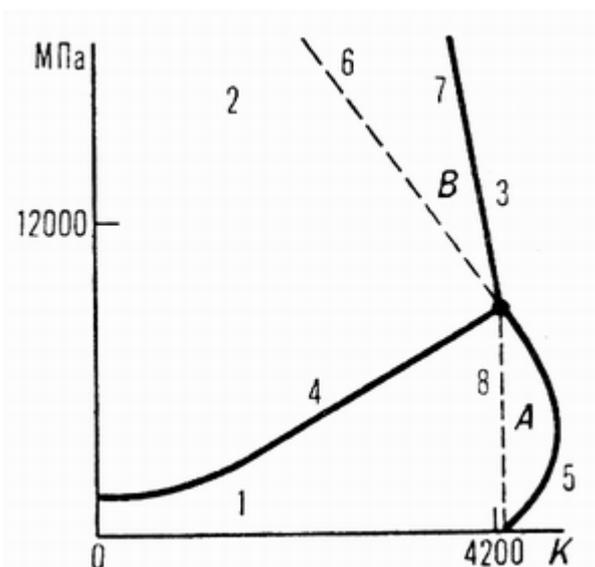


Рис. 2. Диаграмма состояния углерода: 1 и 2-области устойчивости соответственно графита и алмаза; 3-область существования расплава углерода; 4-линия равновесия графит-алмаз; 5, б, 7, 8 -линии плавления соответственно графита, метастабильного графита (приблизительная граница существования метастабильного графита в поле алмаза), алмаза и метастабильного алмаза в поле графита (приблизительная граница); А и В-области существования термодинамически неустойчивых алмаза и графита соответственно.

Наибольшая плотность (в зависимости от добавки $2,0-5,0 \text{ г/см}^3$) имеет рекристаллизованный графит. Высокая анизотропия свойств монокристаллов графит обусловлена строением его кристаллической решетки. В направлении базисных плоскостей тепловое расширение графита до 427°C отрицательно (т.е. графит сжимается), его абсолютное значение с повышением температуры уменьшается. Выше 427°C тепловое расширение становится положительным. В направлении, перпендикулярном базисным плоскостям, тепловое расширение положительно, температурный коэффициент линейного расширения практически не зависит от температуры и превышает более чем в 20 раз среднее абсолютное значение этого коэффициента для базисных плоскостей.

Для монокристаллов графита отношение значений теплопроводности в направлениях, параллельном и перпендикулярном базисным плоскостям (коэффициент анизотропии k), может достигать 5 и более. Наивысшей теплопроводностью (большей, чем у Cu) обладает рекристаллизованный графит с добавками карбидов Ti и Zr. Теплопроводность искусственно полученного поликристаллического графита сильно зависит от его плотности. На кривой температурной зависимости теплопроводности имеется максимум, положение и величина которого зависят от размеров и степени совершенства кристаллов.

Электрическая проводимость монокристаллов графита в направлении, параллельном базисной плоскости, близка к металлической, в перпендикулярном - в сотни раз меньше, чем у металлов. Проводимость принимает минимальное значение в интервале 0-1000°C, положение минимума смещается в область низких температур тем больше, чем совершеннее кристаллическая структура. Наивысшую электрическую проводимость имеет рекристаллизованный графит.

Монокристаллы графита диамагнитны, магнитная восприимчивость велика в направлении, перпендикулярном базисным плоскостям, и незначительна в параллельном направлении. Знак коэффициента Холла меняется с положительного на отрицательный при 2100°C.

Прочностные свойства графита изменяются с увеличением температуры. Для большинства искусственных графитов предел прочности при растяжении ($\sigma_{расм}$) с повышением температуры возрастает в 1,5-2,5 раза, достигая максимума при 2400-2800°C; предел прочности при сжатии ($\sigma_{сжм}$) увеличивается в 1,3-1,6 раза в интервале 2200-2300°C; модули упругости и сдвига возрастают в 1,3-1,6 раза в интервале 1600-2200°C. С повышением температуры до 3000°C и выше прочностные свойства довольно резко снижаются и при 3200 °C приближаются к свойствам при 20°C. В интервале 20-2000°C графит хрупок. В диапазоне 2200-2600°C наблюдается большая остаточная деформация, достигающая 0,35-1,5% в зависимости от вида графита. Наиболее высокие прочностные свойства имеет рекристаллизованный графит.

Хорошие антифрикционные свойства графит обусловлены легкостью скольжения одного углеродного слоя относительно другого под действием малых сдвиговых напряжений в направлении базисных плоскостей. Коэффициент трения по металлам (для рабочих скоростей до 10 м/с) составляют 0,03-0,05. Для пирографита под действием напряжений в направлении, перпендикулярном базисным плоскостям, он составляет 0,4-0,5; пирографит может быть использован в качестве фрикционного материала.

После облучения графита нейтронами его физические свойства изменяются: удельное электрическое сопротивление увеличивается, а прочность, модуль упругости, твердость, теплопроводность уменьшаются на порядок. После отжига при 1000-2000°C свойства восстанавливаются до прежних значений. Графит обладает низким сечением захвата тепловых нейтронов.

Характерная особенность искусственно полученного графита - его пористость, оказывающая существенное влияние практически на все свойства графита. Объем пор от 2-3% для пирографита до 80-85% для других видов графита. Для описания зависимости предела прочности при сжатии, модуля упругости, теплопроводности, удельного электрического сопротивления от пористости применяют эмпирическое выражение:

$$P_i = P_{oi} e^{a_i \varepsilon},$$

где P_i , и P_{oi} — свойства соответственно пористого и непористого графита, ε - общая пористость, a_i - параметр для i -того свойства.

Графит весьма инертен при нормальных условиях. Окисляется кислородом воздуха до углекислого газа выше 400 °С. Температура начала реакций тем выше, чем совершеннее кристаллическая структура графита. Окисление ускоряется в присутствии Fe, V, Na, Cu и других металлов, замедляется в присутствии Cl₂, соединений фосфора и бора. С молекулярным азотом графит практически не реагирует, с атомарным при обычной температуре образует цианоген C₂N₂ в присутствии H₂ при 800°С - HCN. В условиях тлеющего разряда графит с N₂ дает парацаноген (CN)_x, где x≥2. С оксидами азота выше 400°С образует CO₂, CO и N₂, с H₂ при 300-1000°С - CH₄. Галогены внедряются в кристаллическую решетку графита, давая соединения включения.

С большинством металлов и их оксидов, а также со многими неметаллами графит дает карбиды. Со всеми щелочными металлами, некоторыми галогенидами, оксифторидами, галогеноксидами, оксидами и сульфидами металлов образует соединения включения, с нитридами металлов выше 1000°С - твердые растворы нитридов и карбидов, с боридами и карбидами - эвтектические смеси с температурами плавления 1800-3200°С. графит стоек к действию кислот, растворов солей, расплавов фторидов, сульфидов, теллуридов, органических соединений, жидких углеводородов и др., реагирует с растворами щелочей, жидкими окислителями и рядом хлор- и фторорганических соединений.

Наиболее химически и термически стоек пирографит. Он практически непроницаем для газов и жидкостей, при 600°С его стойкость к окислению во много раз выше, чем у других графитов. В инертной среде пирографит работоспособен при 2000°С в течение длительного времени.

Получение. Кристаллический графит извлекают из руд методом флотации, руды скрытокристаллический графит используют без обогащения.

Исходное сырье для получения графита - нефтяной или металлургический кокс, антрацит и пек. Отдельные частицы исходных углеродных материалов в результате карбонизации при обжиге связываются в монолитное твердое тело, которое затем подвергают графитации (кристаллизации). По одному из методов кокс или антрацит измельчают и смешивают с пеком в определенных соотношениях, прессуют при давлении до 250 МПа, а затем подвергают обжигу при 1200°С и графитации при нагреве до 2600-3000°С. Для уменьшения пористости полученный графит пропитывают синтетической смолой или жидким пеком, после чего снова подвергают обжигу и графитации. В производстве графита повышенной плотности пропитку, обжиг и графитацию повторяют до пяти раз.

Из смеси, содержащей кокс, пек, природный графит и до 20% тугоплавких карбидообразующих элементов (например, Ti, Zr, Si, Nb, W, Ta, Mo, В), получают рекристаллизованный графит. Исходную шихту нагревают в графитовых прессформах до температуры, на 100-150°С превышающей температуру плавления эвтектической смеси карбида с углеродом, под давлением 40-50 МПа в течение нескольких десятков минут.

Пирографит получают пиролизом газообразных углеводородов с осаждением образовавшегося углерода из газовой фазы на подложку из графита. Осадки имеют кристаллическую структуру различной степени совершенства - от турбостратной неупорядоченной (пироуглерод) до упорядоченной графитовой (пирографит).

Применение. Графит используют в металлургии для изготовления плавильных тиглей и лодочек, труб, испарителей, кристаллизаторов, футеровочных плит, чехлов для термопар, в качестве противопригарной "присыпки" и смазки литейных форм. Он также служит для изготовления электродов и нагревательных элементов электрических печей, скользящих

контактов для электрических машин, анодов и сеток в ртутных выпрямителях, самосмазывающихся подшипников и колец электромашин (в виде смеси с Al, Mg и Pb под названием “графаллой”), вкладышей для подшипников скольжения, втулок для поршневых штоков, уплотнительных колец для насосов и компрессоров, как смазка для нагретых частей машин и установок. Его используют в атомной технике в виде блоков, втулок, колец в реакторах, как замедлитель тепловых нейтронов и конструкционный материал (для этих целей применяют чистый графит с содержанием примесей не более 10-2 % по массе), в ракетной технике - для изготовления сопел ракетных двигателей, деталей внешней и внутренней теплозащиты и другие, в химическом машиностроении - для изготовления теплообменников, трубопроводов, запорной арматуры, деталей центробежных насосов и др. для работы с активными средами. Графит используют также как наполнитель пластмасс, компонент составов для изготовления стержней для карандашей, при получении алмазов. Пирографит наносится в виде покрытия на частицы ядерного топлива.

Таблица 1. Параметры графита.

Характеристика		Значение
Теплоемкость при постоянном давлении при 298,15°K, C_p^0		8,54 Дж/(моль*К)
Уравнение температурной зависимости, в пределах 288-4130°K		$C_p^0 = a + bT - cT^2 - dT^3 - eT^5$
Энтальпия плавления, $\Delta H_{пл}^0$		104 кДж/(моль*К)
Энтальпия сгорания, $\Delta H_{сгор}^0$		395 кДж/(моль*К)
Энтальпия возгонки, $\Delta H_{возг}^0$		716,67 кДж/(моль*К)
Энтропия при 298,15°K		5,74 Дж/(моль*К)
Параметры уравнения температурной зависимости		a=4,824
		b=28,627*10 ⁻³
		c=3,250*10 ⁵
		d=13,712*10 ⁻⁶
		e=2,276*10 ⁻⁹
Теплопроводность в направлении базисных плоскостей	цейлонский графит (k=3,2)	278,4 Вт/(м*К)
	камберлендский графит (k=6)	359,6 Вт/(м*К)
	канадский графит (k=6)	522,0 Вт/(м*К)
	пирографит (k=100-800)	475-2435 Вт/(м*К)
Предел прочности при растяжении, $\sigma_{раст}$		9,8-14,7 МПа
Предел прочности при изгибе, $\sigma_{изг}$		19,6-21,6 МПа
Предел прочности при сжатии, $\sigma_{сж}$		24,5-29,4 МПа
Коэффициент Пуассона		0,20-0,27
Твердость по Бринеллю		392-588 МПа
Твердость по шкале Мооса		1-2

Источник: Химическая энциклопедия.