

УДК 620.18:661.666.23

**ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА**© 2011 А.М. Ханов<sup>1</sup>, Л.Е. Макарова<sup>1</sup>, А.И. Дегтярев<sup>1</sup>, Д.М. Караваев<sup>1</sup>,  
Д.В. Смирнов<sup>2</sup>, О.Ю. Исаев<sup>2</sup><sup>1</sup>Пермский национальный исследовательский политехнический университет  
<sup>2</sup>ООО «Силур»

Поступила в редакцию 11.11.2011

Представлены виды формоизменения чешуек после интеркалирования натурального графита. Выявлено наличие гибких стержней в слоистой системе чешуек графита, образующих каркасную систему в их слоях. Исследованы структурные особенности терморасширенного графита. Обнаружено наличие ветвистой системы гибких стержней, образующих каркас.

Ключевые слова: *интеркалит, чешуйки графита, гибкие стержни, терморасширенный графит, «червеобразный» графит, каркас*

Известно, что графит имеет слоистую кристаллическую структуру [1, 2]. Для получения терморасширенного графита (ТРГ) на него воздействуют смесью серной и азотной кислот при температуре 90°C, при этом графитовые чешуйки окисляются [3]. Структура частиц графитовой окиси описана в [4] и показана в [5, 6]. В этих же работах указан основной механизм действия окислителя – проникновение реакционной смеси между слоями чешуйчатого графита, набухание их в одном направлении, разрывы с-с связей в гексогонах. Получают порошок, который служит сырьем для получения ТРГ и имеет примерный состав  $C_{24}^+HSO_4^- 2H_2SO_4$ . [5]. Порошок интеркалированный подвергают термоудару (нагрев до 1500°C со скоростью 400-600 градусов в секунду), в результате он порошок расширяется.

Изученная нами морфология поверхности интеркалированных чешуек графита выявила особенности его формообразования. Интеркалированные чешуйки графита, отмытые от реакционной смеси кислот, представляют собой полислоистую систему пластин. Каждый слой в свою очередь представлен в виде сложно-структурированной системы образований.

*Ханов Алмаз Муллаянович, доктор технических наук, профессор кафедры «Конструирование машин и сопротивление материалов». E-mail: mtf@pstu.ru*

*Макарова Луиза Евгеньевна, ведущий инженер. E-mail: kmcst@ya.ru*

*Дегтярев Александр Иванович, кандидат технических наук, профессор кафедры «Конструирование машин и сопротивление материалов»*

*Караваев Дмитрий Михайлович, ассистент кафедры «Конструирование машин и сопротивление материалов»*

*Смирнов Дмитрий Вениаминович, заместитель генерального директора. E-mail: smirnov@sealur.ru*

*Исаев Олег Юрьевич, генеральный директор. E-mail: isaev@sealur.ru*

На рис. 1а представлена микроструктура чешуйки. Лепестки чешуйки размещены в радиальном направлении вокруг элемента – армирующего стержня. На рис. 1б представлена слоистая чешуйка, вид сбоку. Четко просматриваются слои после набухания, которые размещены под разными углами относительно друг друга и имеют различную толщину. В чешуйках обнаружены стержни (рис. 1в), соответственно в месте расщепления или в месте выхода из центральной части на поверхности ее в виде изогнутого элемента.

В результате термоудара интеркалированный графит увеличивается в объеме за счет выпаривания интеркалита и молекул воды, что приводит к выталкиванию графитовых слоев и образованию многослойного терморасширенного материала в виде высокопористого «червеобразного» графита (рис. 2а). Выделяют следующие виды пористости в ТРГ: межчастичная пористость – пористое пространство между изогнутыми «червячками» и между разориентированными пластинами углерода. Расчеты [4] показали, что поры должны иметь вид дисков (сплюснутых сфероидов) При перемалывании «червеобразного» графита обнаружено, что хлопья графита имеют дискообразную форму толщиной порядка 23 нм.

Исследования строения интеркалированных чешуек и ТРГ проводились на цифровом оптическом микроскопе «Альтами МЕТ-5» при увеличении 50-2000 раз в светлом, темном поле, при косом освещении и в поляризованном свете. При этом были разработаны следующие методики изучения строения ТРГ:

1) «Червеобразный» элемент графита подвергали испытанию на растяжение при скорости 10 мм/с до разрушения. В торцевой части разорванного образца изучали размещение

структурных элементов относительно друг друга.

2) При помощи приспособления, в котором имелись иглы, перемещающиеся во взаимно-перпендикулярных направлениях, «червеобразный» графит препарировали на отдельные фрагменты для наблюдения морфологической особенности чешуек, состоящих из лепестков,

их укладку относительно друг друга на армирующих стержнях.

3) Терморасширенный натуральный чешуйчатый графит (пух в форме червячков) тонким слоем размещали на поверхности воды, а затем механически воздействовали на них, производя возвратно-поступательное перемещение, используя нестандартное оборудование.

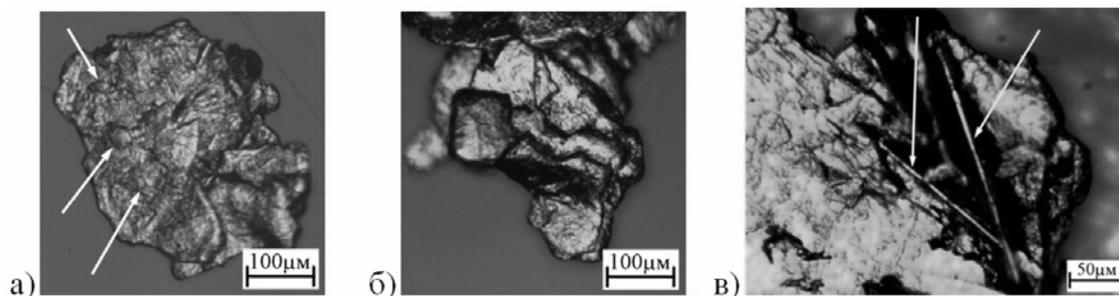


Рис. 1. Поверхность интеркалированной чешуйки графита. Стрелками показаны стержни

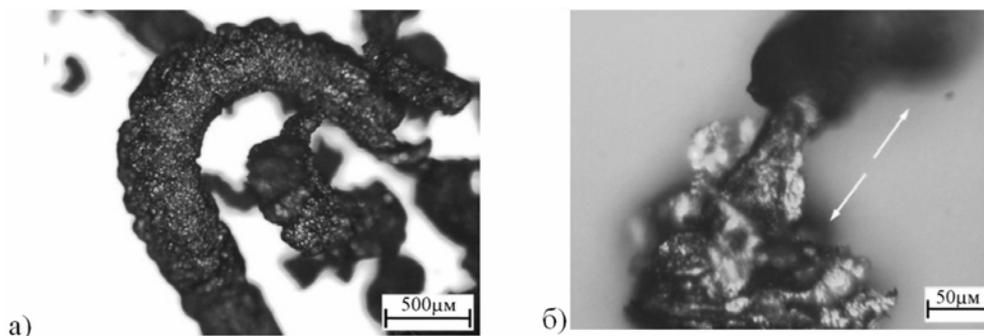


Рис. 2. Микроструктура «червеобразного» графита: а) после термоудара; б) деформированный от центра к краям

До механического воздействия через оптический микроскоп наблюдали на воде только различной формы и величины «червеобразный» ТРГ (рис. 2а). После механической обработки были выявлены гибкие прямые или спиралевидные стержни (рис. 3а, б) – как оказалось, элементы каркаса, на котором держатся

частицы графита в виде сложно-структурированных чешуек. Выявленные стержни – это не инородный элемент в графите, а один из его основных элементов, который вместе с чешуйками проходит все стадии обработки (интеркалирование и термообработку).

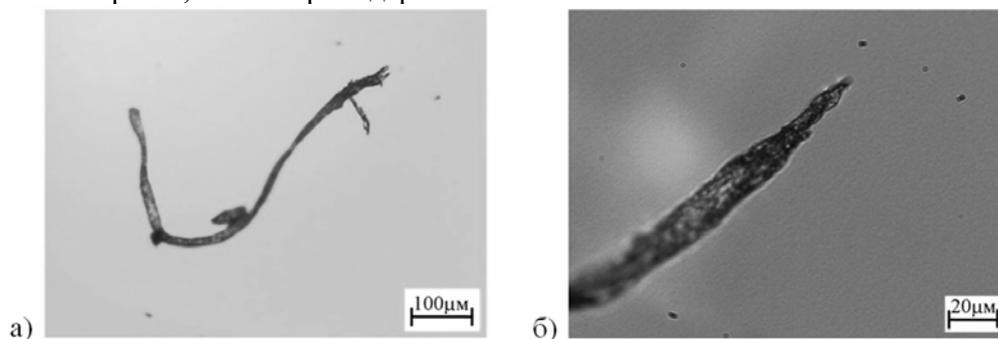


Рис. 3. Армирующий стержень: а) закрученный в спираль; б) с чешуйками ТРГ

В работах [4, 5] структуру «червеобразного» графита описывают обычно в трех разных масштабах: на уровне самих «червячков»

– длина, соотношение длины и диаметра; на уровне структур – образования внутри частиц; на уровне поверхности графитового полотна –

наличие ячеистой структуры, стенки ячеек которой определяют как разориентированные тонкие диски. Поскольку варианты моделирования «червеобразного» графита очень приближительны, то для оценки истинного поведения ТРГ при взаимодействии с другими компонентами необходимо уточнить модель структуры ТРГ. ТРГ в форме «червяка», как подтверждают наши исследования – это гетерогенная система разнонаправленных структурных элементов, один из которых имеет вид рельефной пластины (рис. 4). Такие пластины уложены в радиальном направлении, образуя сферолит (сферолит ламеллярного типа), и закреплены на гибком стержне. Подобно дендритной схеме образования, основной армирующий стержень в графите имеет ответвления (т.е. ось первого, второго, третьего порядка и т.д.). На всех этих стержнях и размещены сферолитоподобные элементы в виде чешуек.

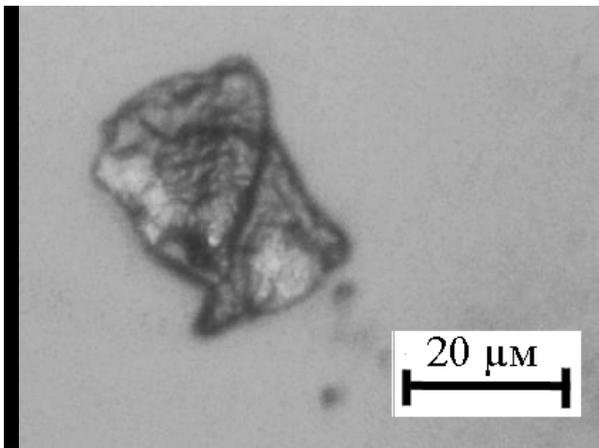


Рис. 4. Моночешуйка ТРГ

Для исследования структурного состояния композита, содержащего ТРГ (измельченный «червеобразный» графит) в связующем (полиэфирная смола или кремнийорганический полимер) была разработана методика приготовления шлифа, позволяющая сохранить связь элементов друг с другом и сами элементы композиции без искажения. Эта методика, заключающаяся в шлифовании, полировке и травлении образца, позволяет более качественно с учетом особенностей природы и состояния структуры ТРГ оценить процесс взаимодействия компонентов ТРГ со связующим, а также между частицами графита в слоях и между слоями. Шлифы приведены на рис. 5. Так, на рис 5а представлена микроструктура композита ТРГ со связующим – кремнийорганическим полимером при соотношении компонентов 80: 20. После полировки и травления шлифа наблюдали: на плоской поверхности образца структурные элементы графита (светлого

цвета); границы раздела этих элементов, представленные в виде декорированных связующим (черного цвета) пор. Композит получен при удельном давлении на образец 50 МПа. На рис. 5б представлена макроструктура этого же материала после термостабилизации при температуре 400<sup>0</sup>С в течение 30 мин. На поверхности шлифа видны крупные образования из элементов ТРГ (светлого цвета) и границы раздела этих элементов (темного цвета). На рис. 5в представлена микроструктура композита, полученного путем прессования при удельном давлении на образец 100 МПа. На поверхности шлифа видна однородная картина распределения структурных элементов с плотными границами между частицами графита и связующим.

#### Выводы:

1. На основании исследований показано, что терморасширенный «червеобразный» графит имеет разветвленную сеть армирующих стержней, позволяющих быть «гибким графитом». Пластины в чешуйках образуют микросферолиты ламеллярного типа, а сама чешуйка имеет композиционное построение из «зерен», формообразование которых повторяет микросферолит. Сферолиты как бисер нанизаны на каркасную сеть стержней «червеобразного» графита.
2. За счет такого построения «червеобразного» графита объяснимо наличие по всей длине «червячка» глубоких линий не присутствием дислокационной структуры графита, как ранее считали, а границами раздела структурных образований и наличием армирующих стержней в нем.
3. Наличием структурных образований – микросферолитов ламеллярного типа легко объяснить мгновенное разрушение шаров в «червеобразном» графите при прессовке его или при измельчении. Особенно нагляден процесс разделения микросферолитов друг от друга (не разрушая, как считали ранее) при многократном измельчении «червеобразного» графита, контролируемый изменением величины насыпной плотности, увеличивающейся после каждой процедуры измельчения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Уббелоде, А.Р. Графит и его кристаллические соединения / А.Р. Уббелоде, Ф.А. Льюис. – М.: Мир, 1996. 256 с.
2. Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Справочник / Под ред. В.П. Соседова. – М: Металлургия, 1974. 206 с.
3. Intercalation Chemistry // Edited by M.S. Whittingham, A J. Jacobson. – London: Academic Press, 1982. 567 p.

4. Celzard, A. Modelling of exfoliated graphite / A. Celzard, J. F. Mareche, G. Furdin // Progress in Materials Science. 2005. Vol. 50, № 1, January. P. 93-179.
5. Шурик, А.Г. Искусственные углеродные материалы / А.Г. Шурик – Пермь: ПГТУ, 2009. 340 с.
6. Белова, М.Ю. От черного мела к уплотнениям из ТРГ // Арматуростроение. 2008. № 1 (52). С. 36-43.

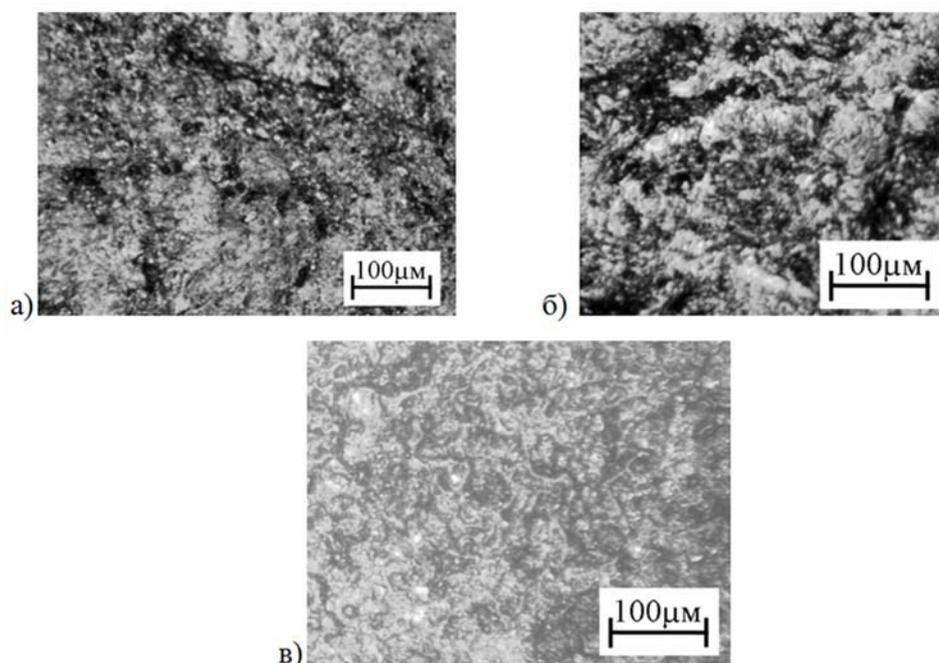


Рис. 5. Шлифы композиционного материала на основе ТРГ

## FEATURES OF THE THERMOEXPANDED GRAPHITE STRUCTURE

© 2011 A.M. Khanov<sup>1</sup>, L.E. Makarova<sup>1</sup>, A.I. Degtyarev<sup>1</sup>, D.M. Karavaev<sup>1</sup>,  
D.V. Smirnov<sup>2</sup>, O.Yu. Isaev<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Perm National Research Polytechnic University

<sup>2</sup> JSC “Silur”

Aspects of flakes forming after intercalation of natural graphite are presented. Presence of flexible rods in stratified flakes system in the graphite, organizing frame system in their layers is determined. Structural features of the thermoexpanded graphite are examined. Presence of branching system of the flexible rods organizing a skeleton is revealed.

Key words: *intercalate, graphite flakes, flexible rods, thermoexpanded graphite, «worm-like» graphite, skeleton*

---

Almaz Khanov, Doctor of Technical Sciences, Professor at the Department “Machinery Design and Strength of the Materials”. E-mail: mtf@pstu.ru

Luiza Makarova, Leading Engineer. E-mail: kmcm@ya.ru

Alexander Degtyarev, Candidate of Technical Sciences, Professor at the Department “Machinery Design and Strength of the Materials”

Dmitriy Karavaev, Assistant at the Department “Machinery Design and Strength of the Materials”

Dmitriy Smirnov, Deputy General Director. E-mail: smirnov@sealur.ru

Oleg Isaev, General Director. E-mail: isaev@sealur.ru