

УДК 661.66,661.97/99

СТЕКЛОУГЛЕРОД
ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ*В. Д. Чеканова и А. С. Фиалков*

Среди углеграфитовых материалов особое место принадлежит стеклоуглероду, основными отличительными чертами которого являются высокая механическая прочность, стойкость в агрессивных средах и газонепроницаемость. Благодаря уникальным свойствам ассортимент изделий из стеклоуглерода и область его применения быстро расширяются.

В данной статье описаны способы получения, механизм формирования структуры, свойства, а также области применения стекловидного углерода. Библиография — 97 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	777
II. Получение стекловидного углерода и изделий из него	778
III. Свойства стеклоуглерода	789
IV. Применение стеклоуглерода	802

1. ВВЕДЕНИЕ

Развитие современной техники требует создания новых конструкционных материалов, способных выдерживать действие высоких температур и агрессивных сред. Одним из таких материалов является искусственный графит. Однако инертный во многих реакционных средах он не может быть применен на границе двух сред вследствие большой проницаемости, обусловленной наличием открытой и канальной пористости.

Особенно остро в технике ощущается необходимость в непроницаемых для газов и жидкостей материалах с высокой прочностью. Таким требованиям для ряда случаев отвечают пирографит¹ и стеклоуглерод, которые различаются не только способами получения, но и свойствами. Если для пирографита характерна анизотропия тепловых, электрических и механических свойств, то для стеклоуглерода такой анизотропии не наблюдается.

В данной статье описаны способы получения, свойства и области применения стеклоуглерода.

Стекловидный углерод представляет собой новый материал, обладающий многими специфическими свойствами, не присущими обычным известным модификациям углерода²⁻⁴.

Изучение стекловидного углеродистого материала представляет как практический, так и научный интерес, так как стеклоуглерод относится к числу неграфитирующихся углеродов, которые мало исследованы.

II. ПОЛУЧЕНИЕ СТЕКЛОВИДНОГО УГЛЕРОДА И ИЗДЕЛИЙ ИЗ НЕГО

Стекловидный углерод и изделия из него могут быть получены при термическом разложении некоторых углеродистых веществ, которые при пиролизе, минуя жидкую фазу, превращаются в карбонизованные продукты⁵.

В 1957 г. впервые было опубликовано сообщение о получении непроницаемого углеродистого материала из целлюлозы^{6, 7}.

Процесс изготовления целлюлозного материала состоит из следующих операций: получение водной суспензии из целлюлозы с разрушением волокнистой структуры, извлечение полученного продукта из суспензии и его карбонизация без доступа воздуха с последующей графитацией⁸⁻¹¹.

В качестве сырьевого материала для получения непроницаемого углерода может быть применена целлюлоза, которую предварительно очищают от лигнина или ксилан, содержащийся в пшеничной соломе^{6, 12-15}.

Вслед за первым сообщением о получении непроницаемого углеродистого материала появились американские, японские, французские и другие работы, касавшиеся свойств и технологии получения стеклоуглерода⁶⁻¹⁷.

Сырьем для получения стеклоуглерода могут быть синтетические смолы резольного и новолачного типов^{18, 19} фуриловый спирт, фурфурол²⁰⁻²² и многоядерные ароматические углеводороды^{23, 24}.

Карбонизация смолистых веществ осуществляется с катализаторами или без них путем медленного нагрева в восстановительной или инертной атмосфере^{18, 25, 26}.

Стеклоуглерод может быть получен также из предварительно карбонизованной целлюлозы и синтетической смолы, взятых в соотношении 3 : 7 по весу²⁷.

Проводились опыты по определению влияния добавок наполнителей к дисперсии целлюлозного материала¹². Установлено, что непроницаемость изделий может быть достигнута и с введением таких наполнителей, как сажи или коллоидный графит. Влияние наполнителей зависит в значительной степени от пористости и размера частиц наполнителя. Нефтяной кокс, например, слишком порист и не пригоден для изготовления непроницаемых изделий.

Добавление наполнителей, поскольку они не ухудшают высокотемпературных свойств конечного продукта, следует считать целесообразным. Наполнители способствуют сокращению технологического цикла, так как при этом уменьшается количество материала, подлежащего разложению и, следовательно, объема выделившихся летучих продуктов.

Известен способ изготовления стеклоуглерода из фурилового спирта и фурфурола, к которым добавляют эти же вещества в виде порошков после предварительного их отверждения и размола²⁸. При таком способе также уменьшается выход летучих веществ и усадка изделий, снижается стоимость процесса в связи с возможностью использования отходов отверждения продуктов.

Ямада и Таката²⁹ предложили способ изготовления изделий путем последовательного нанесения на поверхность какой-либо формы фурилового спирта или его начальных продуктов конденсации с добавлением

или без добавления к ним углеродистых порошков или волокон и проведение науглероживания или графитации полученного полуфабриката обычным методом. Достоинство этого метода заключается в более равномерном удалении летучих с поверхности формируемого изделия в процессе отверждения и улучшения качества готовой продукции.

В целях повышения механической прочности рекомендуется предварительное обезгаживание компонентов в вакууме, способствующее уменьшению выхода летучих при карбонизации³⁰.

Условия пиролиза и в особенности такие факторы, как скорость нагрева полимеров до максимальной температуры, выдержка при этой температуре могут существенным образом влиять на направленность и глубину термохимических превращений и на качественные характеристики образующегося непроницаемого материала.

Технологический цикл изготовления стеклоуглерода на первой стадии производства составляет 2—4 месяца, причем длительность подготовительных операций оказывается пропорциональной максимально допустимой температуре, которую должны выдержать изделия из стеклоуглерода².

В связи с высокой твердостью механическая обработка стеклоуглерода затруднительна и ее можно проводить с помощью алмазных инструментов, ультразвука и на обычных шлифовальных станках с использованием карбида кремния².

Большинство изделий из стеклоуглерода получают без механической обработки. В этих случаях применяют способ прессования изделий в размер или метод литья в формы³¹. При этом учитывается усадка при термообработке.

Для трубчатых изделий применяют центробежный способ формования^{32, 33}. По способу^{34, 35} для формования крупных цилиндрических сосудов термореактивную композицию заливают в форму с цилиндрическим сердечником. Форму и сердечник в процессе отверждения смолы вращают в противоположных направлениях, что предотвращает адгезию смолы к стенкам и облегчает съем изделий из формы.

Из стеклоуглерода можно получить изделия самой различной формы: пластины, диски, трубки, цилиндры, тигли, химические стаканы, лодочки и т. п.³. Установлены предельные размеры этих изделий, толщина которых в большинстве случаев не превышает 3 мм. Изготавливают трубки длиной до 1 м и диаметром 40 мм, стаканы емкостью 3 л, диски диаметром до 250 мм, пластины 100×500 мм. При точном контроле состава смолы, температуры и давления в процессе термообработки получены стержни диаметром от 5 до 10 мм, изделия толщиной до 6,3 мм и тигли емкостью 10 л²⁵.

Кроме образцов, обладающих наиболее типичными формами, изготавливают шарики диаметром 0,2—1,0 мм, стеклографитовую фольгу (1 см которой весит всего лишь несколько мг), стекловидное углеродистое волокно^{36—38}. Стеклоуглеродное волокно получают из фурилового спирта или фуриловой смолы, которые после отверждения продавливают под давлением 5 кг/см² через фильеры и карбонизируют в инертной атмосфере³⁹.

В последнее время удалось получить стекловидное углеродистое волокно путем выдавливания смеси, состоящей из 7 : 1 : 2 или 8 : 1 : 1 весовых частей резолы, новолака и фурановой смолы с последующим резким охлаждением, отверждением и карбонизацией. В зависимости от величины отверстия, через которое выдавливается смесь диаметр волокна колеблется между 6—25 мк⁴⁰.

Химия стеклоглуглерода — это химия пиролиза синтетических смол. При нагревании фурфуро-феноло-формальдегидной смолы (ФФФС) наблюдаются изменения веса и элементарного состава полученных продуктов (рис. 1, табл. 1) ^{41, 42}.

ТАБЛИЦА 1

Изменение элементарного состава при термообработке ФФФС ⁴²

ТТО, °С	Содержание элементов, вес. %				ТТО, °С	Содержание элементов, вес. %			
	С	Н	N	O		С	Н	N	O
Без ТО	68,26	5,68	4,40	21,66	500	82,39	4,65	—	—
40	68,58	5,52	—	—	600	85,68	3,18	3,30	7,86
70	70,18	5,64	4,36	19,82	700	87,68	2,42	—	—
80	70,16	5,59	—	—	800	91,29	1,52	2,84	4,35
100	70,88	5,61	—	—	1000	96,01	0,79	1,92	1,28
120	73,14	5,53	—	—	1100	96,98	0,53	—	—
150	73,24	5,50	4,54	16,72	1200	97,60	0,46	1,84	0,10
200	73,31	5,37	4,64	16,68	2000	98,29	0,23	—	—
300	74,33	5,40	—	—	3000	99,25	0,11	—	—
400	80,48	4,50	3,32	11,70					

Определение потерь веса при нагревании дает картину термического разложения смолы на стадии карбонизации. При термообработке до 1200° происходит интенсивное выделение продуктов пиролиза с образованием низкомолекулярных и газообразных веществ. Потеря веса при этом составляет более 50%. При дальнейшей карбонизации вес образцов изменяется незначительно и кривая изменения веса идет почти параллельно оси температур.

Изменение элементарного состава указывает на непрерывность и последовательность протекающих химических превращений при коксовании. Твердый остаток постепенно обуглероживается. Прокаливание смолы при 1200° приводит к увеличению углерода с 68,3 до 97,6% и соответственно к снижению кислорода с 21,7 до 0,1%. Одновременно происходит снижение содержания водорода и азота. Однако карбонизованный при 1200° продукт содержит еще значительное количество азота (1,8%). Графитация приводит к получению еще более чистого углеродистого материала.

Как показывают экспериментальные данные ⁴¹, при нагревании ФФФС до 100° нерастворимая фракция составляет 75%. Дальнейшее нагревание смолы до 150° приводит к увеличению содержания высокотемпературных соединений и к росту нерастворимых фракций до 95%, а при более высокотемпературной обработке образуется нерастворимый полимер. Наблюдаемый переход растворимой фракции в нерастворимую свидетельствует о происходящих при этом химических превращениях. Об этом же говорит и изменение содержания свободного фенола и фурфурола в процессе отверждения смолы. Так, если после термообработки до 80° в продукте содержалось 35% свободного фурфурола и около 4% свободного фенола, то после нагревания до 200° в твердом остатке свободных компонентов обнаружено не было.

Наибольшие изменения наблюдаются в интервале 80—120° и заканчиваются в основном при нагреве ФФФС до 180°. Этот факт объясняется тем, что процесс отверждения по данным химического анализа, завершается в основном при 150—180°.

Процесс отверждения определяется рядом факторов. В частности, найдено, что углубление процесса отверждения смолы зависит не только

от воздействия повышенной температуры, но и в значительной степени от скорости и продолжительности термообработки. Увеличение скорости нагрева смолы приводит к замедлению процесса отверждения: снижается содержание нерастворимых фракций и возрастает содержание свободных компонентов в ФФФС. Полимеры, полученные из смолы при нагревании до 120° со скоростью 1 и $30^\circ/\text{час}$, имеют соответственно степень отверждения 89 и 81%, содержание свободного фурфурола 5 и 10% и свободного фенола 0,9 и 1,3%. Экспериментальные результаты, пред-

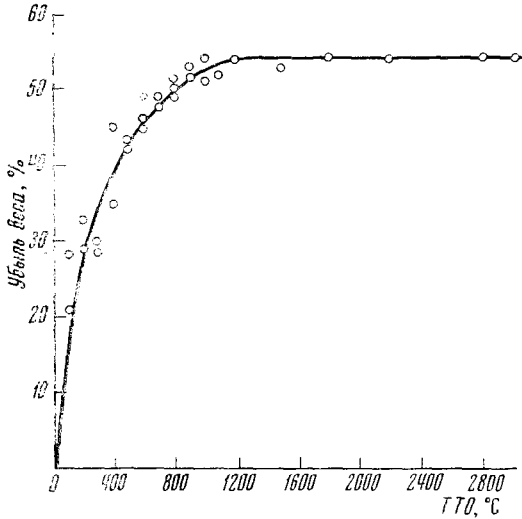


Рис. 1. Изменение веса ФФФС при термообработке ⁴²

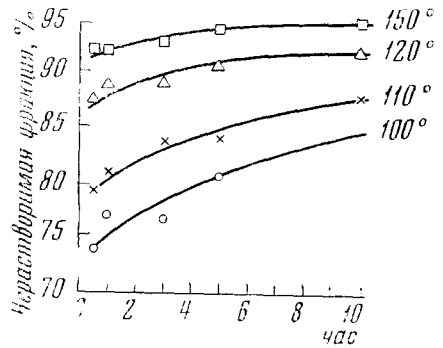


Рис. 2. Содержание нерастворимой фракции при отверждении ФФФС в изотермических условиях ⁴¹

ставленные на рис. 2, показывают зависимость степени отверждения от времени изотермического нагрева при разных температурах. Время отверждения смолы уменьшается по мере повышения температуры. Так, например, для получения нерастворимой фракции в количестве 83% необходима термообработка при 100° в течение 10 час., а при 110° только в течение 5 час. Таким образом, влияние температуры на степень отверждения до некоторой степени можно компенсировать изменением продолжительности реакции. Наибольший наклон кривой при нагреве до 0,5 час. и ее постоянство при выдержке свыше 5 час. наблюдается при 150° . Это говорит не только о возрастании скорости реакции с температурой отверждения, но и о том, что при указанной температуре процесс отверждения завершается наиболее полно и в более короткое время, чем при других температурах (например, при 120° и ниже).

Анализом летучих продуктов, выделяющихся при отверждении, установлено, что последние выделяются в виде жидкого конденсата, состоящего, в основном, из фурфурола (95—96%) с примесью фенола. Количество выделившегося конденсата определяется скоростью нагрева. Так, при увеличении скорости с 10 до $40^\circ/\text{час}$. объем конденсата возрастает в 2 раза (с 20,8 до 42,2%). Это позволяет предположить, что, с одной стороны, скорость отверждения определяет выход полимера, а с другой, — уплотнение материала в указанных условиях происходит не только за счет химических превращений, но и за счет удаления легких фракций ФФФС и фурфурола.

Известно, что процессы происходящие при отверждении феноло-формальдегидных смол, сложны и многообразны⁴³. По данным ряда авторов⁴⁴⁻⁴⁷, возможным механизмом отверждения является свободно-радикальный.

Экспериментальные данные (рис. 3) показывают изменения концентрации парамагнитных центров (ПМЦ) в процессе отверждения смолы

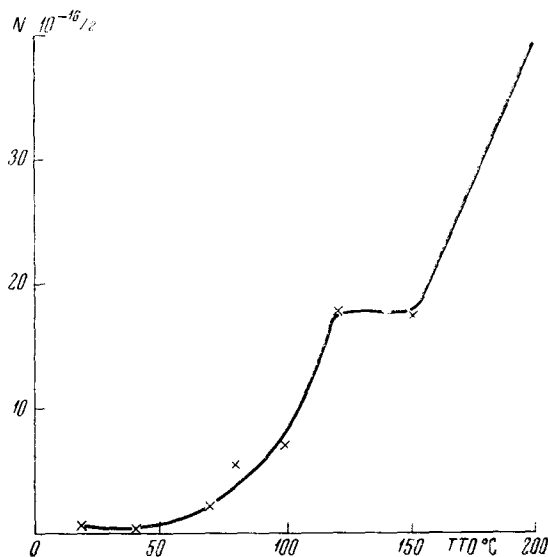


Рис. 3. Накопление ПМЦ в процессе отверждения ФФФС⁴²

до 200°. Заметный рост общего числа ПМЦ начинается при температуре термообработки 70—80° и продолжается до 120°. В интервале температур 120—150° наблюдается постоянство концентрации ПМЦ, после чего происходит ее дальнейший рост. Присутствие значительного количества ПМЦ в исходной смоле и сохранение их содержания на начальной стадии отверждения (до 70°) является, по-видимому, результатом действия окисления. В пользу этого предположения говорит и тот факт, что длительный контакт исходной чистой новолачной смолы с кислородом воздуха приводит не только к повышению вязкости последней, но и обна-

руживает заметный сигнал ЭПР-поглощения, чего не наблюдается на образцах смолы, не находившихся в контакте с кислородом. Парамагнетизм в этом случае может быть обусловлен, в частности, перекисными или хиноидными радикалами, образующимися при окислении краевых групп молекул смолы, на что указывает и сравнительно легкая доступность к кислороду.

Следует отметить, что отвержденные образцы обнаружили очень слабую чувствительность к адсорбированному кислороду воздуха, поэтому концентрации ПМЦ для отвержденных образцов, приведенные в работе, даны при измерениях на воздухе.

Как отмечалось, рост числа ПМЦ начинается при нагреве свыше 70° и заканчивается при 120—150°. С другой стороны, по данным анализа химического состава смолы, оказывается, что активное взаимодействие компонентов последнего, т. е. сам процесс отверждения, проходит в основном также в названном температурном интервале. Это находит свое выражение в уменьшении доли свободного фенола и фурфурола при повышении температуры отверждения. Об этом свидетельствуют и результаты изучения ИК-спектров смолы в процессе отверждения.

Экспериментальные данные ИК-спектра исходной смолы и изменения ИК-спектров смолы, происходящие в процессе отверждения при дальнейшей термообработке, показаны на рис. 4.

Обработка смолы при 90° приводит к значительному падению интенсивности полосы поглощения 1660 см⁻¹ и почти полному исчезновению полосы 1570 см⁻¹. Обе полосы относятся к фурфуролу⁴⁸ и отмеченные

изменения могут быть вызваны уменьшением содержания свободного фурфурола в смоле как за счет улетучивания последнего при нагревании, так и за счет структурных изменений. Полоса 1570 см^{-1} относится к колебаниям диеновых связей фуранового кольца, сопряженных с карбонильной группой, поэтому ее исчезновение может быть вызвано уменьшением количества таких группировок либо за счет уменьшения групп $\text{C}=\text{O}$ (что подтверждается сильным изменением полосы 1660 см^{-1}), либо за счет раскрытия одной из связей $\text{C}=\text{C}$ (рис. 4).

После нагревания образцов до 120° в ИК-спектрах видны следующие изменения. Полностью исчезает полоса 690 см^{-1} , относящаяся к монозамещенным бензольным кольцам (свободный фенол). К колебаниям фенольного гидроксила относятся также полосы 1370 и $1200\text{—}1230\text{ см}^{-1}$ ⁴⁹, показывающие значительное снижение интенсивности после нагревания образцов до 120° . Характер замещения бензольных колец не меняется (полосы в области $800\text{—}700\text{ см}^{-1}$), на что указывает и неизменность интенсивности полос $1600\text{—}1500\text{ см}^{-1}$, очень чувствительных к характеру замещения. Количество альдегидных групп не меняется (неизменна полоса 1660 см^{-1}).

На частоте 1370 см^{-1} находится полоса новолака, которую обычно связывают с колебаниями фенольных гидроксидов. Здесь же расположена одна из полос фурфурола. При 120° наблюдается почти полное исчезновение полосы 1370 см^{-1} . Отсюда следует, что фенольные гидроксилы принимают участие в реакциях отверждения. Характер полос в области $900\text{—}700\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о том, что бензольные кольца не являются высокозамещенными^{50, 51}. Четырехзамещенных колец, по данным ИКС, не обнаруживается. Узкая полоса 880 см^{-1} , характерная для фуранов, указывает на то, что часть пятичленных циклов сохраняется в неизменном виде.

Интересно появление полосы 1628 см^{-1} , которая соответствует либо изолированным двойным связям $\text{C}=\text{C}$, либо двойным связям $\text{C}=\text{C}$, сопряженным только с карбонильной группой или только с ароматическим ядром (без сопряжения с другой связью $\text{C}=\text{C}$).

При дальнейшей термообработке (150°) наблюдается исчезновение полосы поглощения, соответствующей альдегидной карбонильной группе (1660 см^{-1}). Преимущественное положение занимает полоса $1620\text{—}1630\text{ см}^{-1}$. Полностью исчезает полоса 1370 см^{-1} (фенольные гидроксиды).

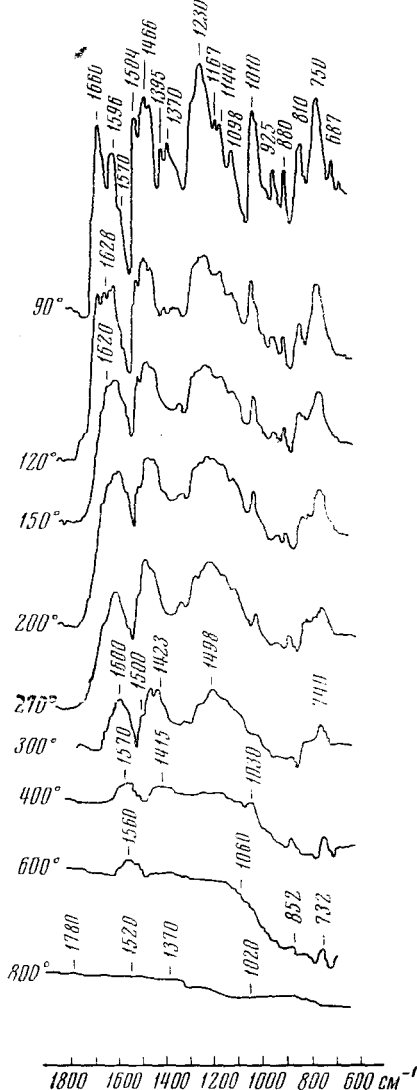


Рис. 4. Изменение ИК-спектров поглощения при термообработке фФФС^{41, 47}

лы). Полосы поглощения, связанные с фурановым кольцом, уменьшаются, особенно полоса 930 см^{-1} , относящаяся к монозамещенным фуранам. Наблюдаются изменения и в области $900\text{—}700\text{ см}^{-1}$. Значительно меняется интенсивность полосы $740\text{—}750\text{ см}^{-1}$. Эта полоса соответствует колебаниям незамещенного водорода в орто-замещенных бензольных кольцах, а также в монозамещенных бензольных и фурановых кольцах. Уже при 150° увеличивается интенсивность поглощения между полосами 740 и 810 см^{-1} , вызванного появлением ди-орто-замещенных колец.

При 200° в спектре из полос фурфурола четко различима только полоса 1010 см^{-1} (группы C—O—C). Хорошо выделяется полоса 770 см^{-1} (3-замещенные кольца). Около $870\text{—}880\text{ см}^{-1}$ имеется широкая полоса поглощения, по-видимому, вызванная образованием 4-замещенных бензольных колец. Перераспределение интенсивностей в диапазоне $1600\text{—}1500\text{ см}^{-1}$ также свидетельствует об изменении типа замещения.

Таким образом, приведенные экспериментальные результаты и их анализ показывают, что процесс отверждения проходит в основном в интервале $70\text{—}150^\circ$, а изменение числа ПМЦ является характерной его чертой. Начало роста концентрации ПМЦ и его окончание при указанных температурах могут характеризовать начальную и конечную температуру отверждения. При этом увеличение концентрации ПМЦ обусловлено образованием беспорядочно расположенных пространственных молекулярных сеток с большим числом разорванных поперечных связей.

Замедление роста концентрации ПМЦ при 120° и ее постоянство в интервале $120\text{—}150^\circ$ (рис. 3) связано, по-видимому, с отверждением смолы, в результате которого образуется твердый, низкопрочный продукт. Поэтому изотермический нагрев в этом интервале температур приводит лишь к некоторому уплотнению образовавшейся пространственной молекулярной сетки без образования новых ПМЦ. Эти выводы хорошо согласуются с данными химического анализа, согласно которым основная часть свободных компонентов смолы вступает в химическое взаимодействие, а также с рассмотренным характером изменения ИК-спектров.

В частности, при 150° полосы 1660 и 1370 см^{-1} исчезают почти полностью. Преимущественное положение занимает полоса $1620\text{—}1630\text{ см}^{-1}$, присущая двойным связям.

Рост концентрации ПМЦ при температуре выше 150° связан, вероятно, с пиролизом смолы.

Важную роль в образовании ПМЦ играет и скорость отверждения смолы. Так, найдено, что увеличение последней приводит к некоторому падению концентрации ПМЦ ($c \sim 2 \cdot 10^{17}$ спинов/г при $5^\circ/\text{час}$ до $\sim 0,7 \cdot 10^{17}$ спинов/г при $20^\circ/\text{час}$). По-видимому, медленный подъем температуры способствует как более полному химическому взаимодействию компонентов смолы, так и разрыву поперечных связей за счет пиролиза.

Изотермический нагрев при температуре, близкой к конечной температуре отверждения, не привел к значительному изменению концентрации ПМЦ. Так, если при одночасовом нагреве при 120° N составила $2 \cdot 10^{17}$ спинов/г, то при 10 часовом — N составила $2,5 \cdot 10^{17}$ спинов/г. Эти данные свидетельствуют о прохождении отверждения в сравнительно короткий срок.

Значительный интерес представляет изучение процессов, протекающих при пиролизе отвержденной ФФФС⁴⁷. Структурные превращения смолы, происходящие при пиролизе, приводят к изменению ИК-спектров. Результаты, представленные на рис. 4, показывают, что обработка смо-

лы при 270° приводит к резкому уменьшению интенсивности полосы $1620\text{--}1630\text{ см}^{-1}$. Падает интенсивность полосы 740 см^{-1} , что указывает на уменьшение числа замещенных колец. Это сопровождается отчетливым проявлением полос 860 и 770 см^{-1} , соответствующих более высокому замещению. Полосы, связанные с фурановым кольцом, исчезают, кроме полосы 1010 см^{-1} (С—О—С-группы). В области $1200\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ хорошо различима полоса 1260 см^{-1} . Эта полоса появляется во всех соединениях, содержащих —С—О-группы. Часто ее относят к ароматическим эфирам. Поскольку полоса 1010 см^{-1} не исчезает, то любое подсоединение С—О—С-группы или —О— к ненасыщенным углеродным атомам должно сопровождаться появлением этой полосы. Трудно объяснить появление линии 1600 см^{-1} , так как линия широка, и понять, имеется ли здесь только линия 1600 см^{-1} ароматического кольца или же наблюдается сопряжение этой линии с полосами С=С-связей, или бензольных колец, невозможно.

При 300° все полосы фуранов исчезают, в том числе и полоса 1010 см^{-1} . В ИК-спектре сохраняются лишь полосы, связанные с колебаниями ароматических колец — 1600 , 1500 см^{-1} и в области $740\text{--}800\text{ см}^{-1}$, а также полосы, относящиеся к кислородным группировкам (область $1250\text{--}1100\text{ см}^{-1}$).

Обработка ФФФС при 400° приводит прежде всего к резкому уменьшению содержания кислорода в продукте: все линии в области $1250\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ исчезают. ИК-спектр содержит лишь полосу поглощения двойных связей $1600\text{--}1500\text{ см}^{-1}$, скорее всего ароматических. При этом степень замещения возрастает, о чем свидетельствует наличие относительно интенсивной полосы 860 см^{-1} . Возможно, это связано с конденсацией ароматических ядер. Полоса 1415 см^{-1} , относящаяся к остаточным —CH₂-группам, полностью исчезает при 600° .

Структурные превращения смолы с термообработкой (ТО) от 200° и выше (рис. 5) приводят к изменению концентрации ПМЦ (рис. 5, кривая 1) и ширины линии ΔH (рис. 5, кривая 2). Максимум ЭПР-поглощения наблюдается при температуре 600° , характерной для карбонизованных веществ. По данным работы⁵² при термообработке феноло-формальдегидных смол максимум концентрации ПМЦ наблюдается в интервале температур $400\text{--}500^\circ$. Авторами работы⁵³ обнаружен интенсивный максимум при температуре $\sim 700^\circ$ и менее интенсивный в районе $1400\text{--}1800$ и 2800° . Из приведенных работ следует, что положение максимума и его интенсивность в значительной степени определяются типом смолы.

Результаты рис. 5, полученные на вакуумированных образцах, показывают, что в интервале $150\text{--}300^\circ$ происходит медленное нарастание общего числа ПМЦ. По-видимому, рост концентрации ПМЦ в данном случае характеризует начало процесса пиролиза, удаление кислородных групп и низкомолекулярных продуктов, разложение диметилиминных связей, образующихся в процессе отверждения. Интервал $300\text{--}500^\circ$ характеризуется резким увеличением концентрации ПМЦ, что связано с углублением указанных процессов и ростом ароматических молекул, имеющих неспаренные электроны. Это подтверждается данными элементарного анализа (табл. 1), согласно которым наиболее глубокие изменения в составе карбонизованного продукта происходят именно, начиная с температуры $\geq 300^\circ$.

Однако карбонизованный продукт содержит еще значительную часть азота (1,8%) и небольшое количество водорода (0,5%). Увеличение доли выделяющегося водорода происходит также за счет процесса термического дегидрирования, начинающегося при термообработке смолы свыше 400° , что согласуется и с данными элементарного анализа. Этим, видимо,

частично обусловлено начало уменьшения значений ширины линии в интервале $500\text{--}600^\circ \Delta H$ (рис. 5, кривая 2) за счет снятия сверхтонкого взаимодействия. Основным механизмом уширения наряду со спин-спиновым взаимодействием в данном интервале температур, вероятно, является спин-орбитальное взаимодействие, на что указывает сильная зависимость времени спин-решеточной релаксации от температуры измерения. Как было установлено, время спин-решеточной релаксации на образце смолы, термообработанной при 600° , приблизительно на порядок больше, чем при комнатной.

В то же время, учитывая тот факт, что резкий рост концентрации ПМЦ сопровождается сравнительно небольшим изменением ΔH , можно предположить наличие областей с различными типами парамагнитных центров.

Для выяснения механизма термического разложения смолы определяли выход газа в зависимости от температуры и времени (рис. 6). Характер газовыделения неодинаков для различных температурных интервалов. Максимальное газовыделение наблюдается при $600\text{--}800^\circ$, что связано с интенсивными процессами деструкции. При дальнейшем повышении температуры количество выделившихся газов существенно уменьшается.

ТАБЛИЦА 2

Состав газообразных продуктов пиролиза ФФФС 47

ТТО, $^\circ\text{C}$	Содержание компонентов, об. %, от общего количества газообразных продуктов					Примечание
	СО	СО ₂	СН ₄	Н ₂	Н ₂ О	
200	46	52	—	—	—	2% (О ₂ + N ₂)
300	59	37	—	—	—	4% (О ₂ + N ₂)
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	—

Торможение процесса деструкции в изотермических условиях в интервале температур от 200 до 1000° наступает через $25\text{--}30$ мин. (рис. 6).

Наблюдаемый максимум ЭПР-поглощения при 600° , совпадает с температурой максимального газовыделения (рис. 5). Это видно из анализа состава газа, выделяющегося при пиролизе.

При повышении температуры пиролиза состав газов непрерывно изменяется (табл. 2). Газ пиролиза смолы при $200\text{--}500^\circ$ состоит в основном из СО и СО₂. Значительное выделение метана наблюдается при $500\text{--}800^\circ$ с максимумом при 600° , а при высоких температурах содержание его снижается до 3%. Наибольшее изменение отмечалось для содержания водорода, оно возрастало до 87% при увеличении температуры до 1000° .

Очевидно, что при высоких температурах протекает процесс пиролиза метана. Содержание СО непрерывно уменьшается с 46 до 5%, а СО₂ — с 52 до 3%.

Механизм образования летучих продуктов низкотемпературного пиролиза смолы может быть объяснен, вероятно, разрывом гетероциклов, а при высокотемпературном нагреве (менее 800°) — дегидрогенизацией бензольных колец.

Положение максимума ЭПР-поглощения при карбонизации смолы определяется не только ее типом, но и режимами термообработки. На рис. 5 показано изменение концентрации ПМЦ и ширины линии ΔH для смолы, термообработанной с разными скоростями подъема температуры (кривые 1, 2—5°/час, кривые 3, 4—20°/час). Как видно из приведенных

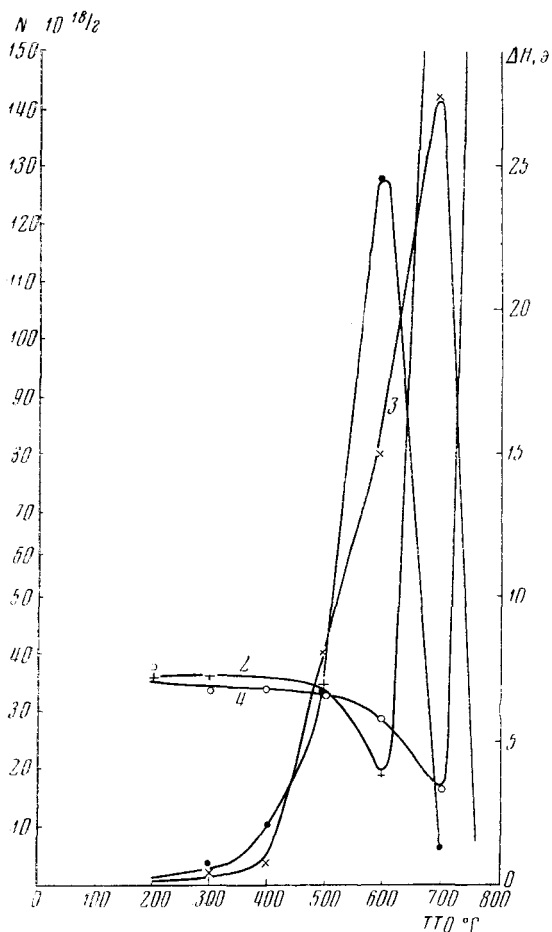


Рис. 5

Рис. 5. Изменение концентрации ПМЦ (N) и ширины линии ΔH в зависимости от ТТО⁴⁷. 1, 3 — изменение N для образцов, прогретых со скоростью 5 и 20°/час. 2, 4 — изменение ΔH для образцов, прогретых со скоростью 5 и 20°/час.

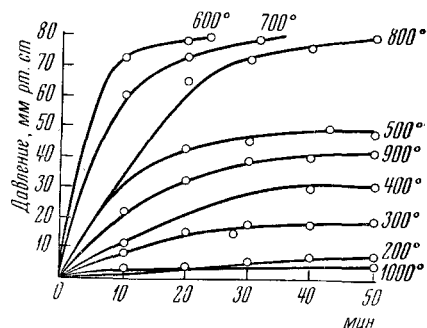


Рис. 6

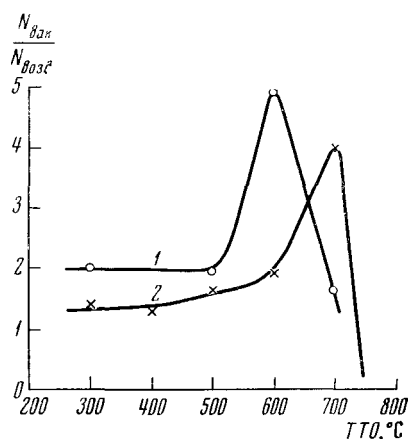


Рис. 7

Рис. 7. Относительная зависимость чувствительности ПМЦ к кислороду⁴⁷. 1 — скорость термообработки 5°/час, 2 — скорость термообработки 20°/час

данных, наблюдается смещение максимума концентрации и минимума ΔH для смолы, термообработанной с разными скоростями подъема температуры (кривые 1, 2—5°/час, кривые 3, 4—20°/час) в сторону более высоких температур обработки ($>700^\circ$). Подобное смещение становится понятным, если предположить, что при ТТО $>400^\circ$ разрыв связей и тем-

пературное дегидрирование, а следовательно, и перестройка структуры развиваются в недостаточной степени вследствие быстрого подъема температуры.

Уменьшение концентрации ПМЦ при термообработке смолы выше 600° связано с удалением ароматического водорода и с исчезновением радикалов за счет возникновения ароматических структур. Об этом же свидетельствует и уменьшение времени спин-решеточного взаимодействия, приводящее к росту значений ΔH . Отсутствие ЭПР-поглощения при $TTO > 700^{\circ}$ (рис. 5) обусловлено началом упорядочения образующейся двумерной структуры. Следствием этого является резко возрастающая проводимость образцов. Следует отметить, что температура, при которой наступает исчезновение ЭПР-поглощения, является для смолы характерной. С этой ТТО резко меняются все свойства материала. Так, начинается резкий рост прочности, плотности материала, резко падает его удельное электросопротивление.

Интересные данные получены при изучении влияния кислорода воздуха на ПМЦ карбонизованной смолы.

На рис. 7 показана относительная зависимость чувствительности ПМЦ к кислороду воздуха для образцов, обработанных с разными скоростями нагрева. На графиках отчетливо видны две области, связанные с действием кислорода воздуха. Так, в интервале $300-500^{\circ}$ в обоих случаях наблюдается неизменность отношения N вакуум/ N воздух. В то же время концентрация ПМЦ при термообработке смолы до 400° также изменяется очень мало. Это, по-видимому, связано с тем, что скорость пиролиза в данном интервале температур еще мала и общее количество ПМЦ невелико. Резкое возрастание влияния кислорода происходит при ТТО более 450° , причем максимумы отношений N вакуум/ N воздух совпадают с максимумами концентрации ПМЦ. При этом влияние кислорода в обеих областях интенсивнее проявляется на образцах, термообработанных по медленному режиму (рис. 7). Анализ экспериментальных данных позволяет предположить, что различие в чувствительности к кислороду воздуха обусловлено тем, что в результате быстрого подъема температуры, структурные превращения смолы, как отмечалось, происходят в меньшей степени, чем в случае медленного. Поэтому ПМЦ, образующиеся при быстром подъеме температуры, как видно из рис. 5, менее чувствительны к кислороду. На степень взаимодействия кислорода воздуха с ПМЦ, вероятно, оказывает определенное влияние и химически связанный кислород, находящийся в структуре смолы. Например, меньшая чувствительность ПМЦ смолы к кислороду при температуре максимальной концентрации на кривой 2 по сравнению с кривой 1 (рис. 7) объясняется, очевидно, наличием в продуктах пиролиза, полученных при $600-700^{\circ}$, связанных кислородных атомов, так как даже при медленном режиме ТО ($5^{\circ}/\text{час}$) продукты содержат 7,86% кислорода (табл. 1). Кислородные атомы, находящиеся в карбонизованных образцах, могут экранировать воздействие кислорода воздуха.

Это предположение косвенно подтверждается тем, что измеренное время спин-решеточной релаксации при температуре пиролиза 600° (при нагревании по $5^{\circ}/\text{час}$) составляет $1,1 \times 10^{-4}$ сек., а при нагреве со скоростью $20^{\circ}/\text{час}$ — $0,12 \times 10^{-4}$ сек. Как известно, укорочение времени релаксации может быть обусловлено действием кислорода. Различное влияние кислорода на концентрацию ПМЦ в случае быстрого и медленного подъема температуры связано, видимо, с разной степенью делокализации неспаренных электронов.

Наличие неодинаковых областей чувствительности, вероятно, частично обусловлено тем, что на разных этапах изотермического нагрева про-

исходит также образование и разных типов радикалов, по-разному взаимодействующих с кислородом. Это подтверждают и температурные измерения сигнала ЭПР. При ТТО 500°, т. е. при температуре, где начинается заметная чувствительность к кислороду, наблюдается некоторое отклонение температурной зависимости ЭПР поглощения от закона Кюри.

III. СВОЙСТВА СТЕКЛОУГЛЕРОДА

1. Физико-механические характеристики

В табл. 3 приведены свойства стеклоуглерода различных марок (японского, французского и отечественного производств)^{2-4, 18, 54}, которые описаны также в работах⁵⁵⁻⁵⁹. Для сравнения в этой же таблице даны свойства некоторых материалов: целлюлозного углерода, кварца, стекла, импрегнированного графита с повышенной плотностью и обычного графита.

Следует отметить, что свойства стеклоуглерода изменяются в широких пределах в зависимости от режимов термообработки. Из одного и того же углеродсодержащего сырья можно получать материалы с различными физико-механическими характеристиками.

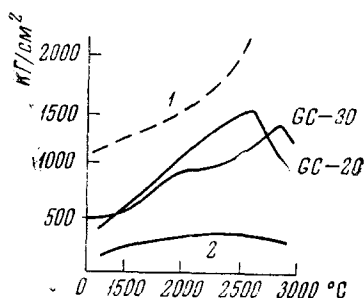


Рис. 8. Изменение предела прочности при растяжении (кг/см^2) в зависимости от температуры⁶². 1 — пирографит, 2 — пекококсовый графитированный материал. GC-20 и GC-30 — стеклоуглерод с ТТО 2000 и 3000 $^{\circ}$

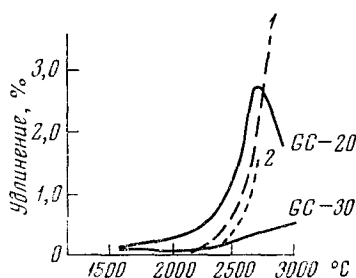


Рис. 9. Изменение удлинения при разрыве в зависимости от температуры⁶². 1 — пирографит, 2 — пекококсовый графитированный материал GC-20, и стеклоуглерод с ТТО 2000 и 3000 $^{\circ}$

Стеклоуглерод остается в твердом состоянии вплоть до 4000° К, при этом свойства его не изменяются до температуры, близкой к точке сублимации⁶⁰. Он имеет небольшую, по сравнению с большинством тугоплавких элементов и соединений, плотность (до 1,5 г/см^3). Стеклоуглерод значительно прочнее обычных промышленных марок искусственного графита.

Модуль упругости стеклоуглерода также выше, чем у обычных углеграфитовых материалов и составляет 1500—3100 кг/мм^2 , в то время, как для промышленного графита этот показатель колеблется в пределах от 300 до 800 кг/мм^2 . Материал остается упругим вплоть до разрушения.

В зависимости от конечной температуры нагрева твердость стеклоуглерода колеблется в широких пределах.

Изучая механические свойства углеродистых материалов Котленски и Мартенс^{61, 62} установили, что прочность стеклоуглерода всех марок больше прочности изготовленных на основе кокса и пека материалов, но меньше чем у пиролитического графита в направлении, параллельном плоскости отложения углерода.

Свойства стеклоглерида различных

Показатели	Стеклоуглерод отечественного производства ¹⁸			Японский стеклоглерод ⁴		
	СУ-12	СУ-20	СУ-30	GC-10	GC-20	GC-30 _s
Максимальная рабочая температура °С (в инертной, восстановительной среде и в вакууме)	1200	2000	3000	1300	2000	3000
Объемная (кажущаяся) плотность, г/см ³	1,47—1,55	1,38—1,48	1,06—1,27	1,47—1,50	1,46—1,47	1,43—1,46
Открытая (кажущаяся) пористость, %	0,2—1,3	0,7—2,0	1,8—2,2	0,2—0,4	1—3	3—5
Газопроницаемость, см ³ /сек, (при комнатной температуре)	≤10 ⁻⁸	≤10 ⁻⁸	≤10 ⁻⁸	10 ⁻¹¹ —10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰ —10 ⁻¹²	10 ⁻⁷ —10 ⁻⁹
Твердость по Шору	—	—	—	110—120	100—110	70—80
Микротвердость, кг/мм ²	150—230	110—170	70—80	—	—	—
Предел прочности при изгибе, кг/см ²	2600—3200	2100—2400	2100—2400	900—1000	700—800	400—500
Уд. электросопротивление, ом·мм ² /м	45—54	45—54	45—54	45—50	40—45	30—35
Зольность, %	0,01—0,05	0,01—0,05	0,01—0,05	0,1—0,2	0,1—0,2	<0,05
Коэффициент теплопроводности, ккал/м·час, град	—	—	—	3—4	7—8	13—15
Коэффициент термического расширения (10 ⁻⁶ 1/град)	4,6—5,8*	4,6—5,8*	3,7—5,7*	3,2—2,2	2,0—2,2	2—2,2
Модуль упругости, кг/мм ²	2800—3100	2300—2700	1500—1700	2700—3000	2500—2900	1500—2000

* Измерения проводились для марок СУ-12, СУ-20, СУ-30 при температурах 1200, 2000, 3000°С соответственно.

На прочность стеклоглерида оказывает влияние температурный фактор (рис. 8). Предел прочности при растяжении стеклоглерида марки GC-20 увеличивается с ростом температуры, и при 2500° достигает максимальной величины 1400 кг/см² ⁶². Дальнейшее увеличение температуры приводит к уменьшению прочности, что аналогично поведению углеграфитовых материалов, изготовленных традиционными методами. У стеклоглерида GC-30 предел прочности при растяжении и повышении температуры тоже увеличивается в пределах от 1900 до 2700°, но остается более низким, чем у стеклоглерида GC-20. Из этих данных не ясно, является ли предел прочности при растяжении GC-30 при 2700° максимальным или он продолжает увеличиваться с ростом температуры.

При температурах порядка 2200° и ниже удлинение стеклоглерида при разрыве было менее 3% (рис. 9) и не отличалось от той же величины, полученной у материалов, изготовленных из пековых и пиролизных коксов. При 2500° GC-20 показал заметное увеличение удлинения на много значительнее, чем у других материалов. При 2700° удлинение образца продолжало увеличиваться и было заметно выше, чем у пекоксовых графитов и несколько выше по сравнению с пирографитом.

ТАБЛИЦА 3

марок и других материалов

Французский стеклоуглерод ⁵⁴		Трубки из целлюлоз- ного угле- рода ⁴	Прозрачный кварц ⁴	Борсиликат- ное стекло ³	Импрегни- рованный графит ⁴	Графит с по- вышенной плотностью ²	Обычный графит ²
V10	V25						
1000	2500	2500	1670	500	1300	3000	3000
1,5—1,55	1,50—1,55	1,48	2,2	2,23	1,75—1,92	1,7—1,9	1,5—1,6
0	0	—	—	—	8—15	10—20	25—35
$\leq 10^{-10}$	$\leq 10^{-8}$ $\sim 10^{-6}$	10^{-12}	10^{-10} — 10^{-12}	10^{-10} — 10^{-12}	10^{-5} — 10^{-6}	10^{-1} — 10^{-2}	10^0 — 10^{-1}
—	—	—	—	—	—	—	—
120—125	120—125	—	—	—	45—55	—	—
225	150—175	—	—	—	—	—	—
1000	600—800	—	400—800	400—800	400—500	200—500	100—180
55	45	45	10^{19}	10^{11}	9—11	—	—
0,02	0,005	—	—	—	0,1—0,2	—	—
—	—	—	—	0,5—1,0	100—120	100—120	100—120
3,2	3,2	2,5	0,3	3,2	2—2,5	2—2,5	2—2,5
2850	2200	2700	7780	7000	1000—1200	500—800	300—600

Для стеклоуглерода марки GC-30 деформация при растяжении менее значительна, чем для GC-20 и других углеграфитовых материалов.

Свойства стеклоуглерода до и после деформации приведены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

Свойства стеклоуглерода различных марок до и после деформации ⁶²

Показатели	Стеклоуглерод марки GC-20		Стеклоуглерод марки GC-30	
	исходный	деформиро- ванный *	исходный	деформиро- ванный **
Плотность, г/см ³				
На воздухе	1,50	1,29	1,50	1,44
В керосине	1,68	1,82	1,68	1,66
Размеры элементарной ячейки, Å				
c	7,00	6,85	6,84	6,86
a	2,43	2,43	2,45	2,44

* Результаты, полученные на образце, деформированном на 33% при 2700°.

** Результаты, полученные на образце, деформированном на 65% при 2700°.

В отличие от обычных углеграфитовых материалов, стеклоуглерод имеет практически одинаковые свойства в разных направлениях¹⁵.

Накамура с сотр.⁶³ пришли к заключению, что стеклоуглерод даже с добавкой некоторых количеств природного или искусственного графита остается изотропным.

Материалы с добавкой графита после термообработки при 1300 и 2000° отличаются незначительно по своим характеристикам: плотности, твердости, модулю упругости. Те же марки материала, но обработанные при 3000°, отличаются существенно. Вероятно, что присутствие графита ускоряет графитацию при температуре выше 2000°.

Фишбах^{64, 65}, изучая изменение прочности и удлинения при разрыве образцов стеклоуглерода в зависимости от температуры испытаний, обнаружил, что первоначально изотропный материал, становится после растяжения анизотропным. Это явление, вероятно, связано с переориентацией кристаллитов параллельно оси растяжения.

В отличие от силикатного стекла стеклоуглерод обладает высокой термической стойкостью. При многократных быстрых нагревах и охлаждениях в диапазоне температур от 1700° до комнатной не отмечено никаких изменений²². Те же самые результаты были получены при мгновенном десятикратном нагревании тиглей до 2000° в токе азота, которые через минуту охлаждались коксовым порошком до комнатной температуры и при пятикратном нагревании трубок и тиглей до 1000° с последующим охлаждением холодной водой⁶⁶. В этом отношении стеклоуглерод превосходит даже плавленную окись алюминия.

2. Электрические и полупроводниковые свойства

Стеклоуглерод хорошо проводит электрический ток, однако удельное электросопротивление его выше по сравнению с обычными марками графита и приближается по значению к электросопротивлению сажевых сортов искусственного графита.

Барыкин, Спиридонов, Тарабанов²⁷, а также ряд зарубежных авторов^{67, 68}, изучая электропроводность стеклоуглерода, установили, что он обладает полупроводниковыми свойствами в широком температурном интервале.

Ямагучи⁶⁷ исследовал зависимость коэффициента Холла, магнитного сопротивления и электропроводности стеклоуглерода от температуры термообработки (от 1000 до 3200 при трех температурах окружающей среды 20, 77 и 330° К). Были исследованы два типа образцов; непроницаемый стекловидный и пористый (рис. 10). Оба типа образцов были получены из одного и того же сырья. В области низких температур термообработки зависимость коэффициента Холла от ТТО для обоих типов образцов носила одинаковый характер; коэффициент Холла положительный при температуре обработки около 1000°, затем становился отрицательным, проходил через небольшой минимум при $\approx 1400^\circ$ и вновь менял знак на положительный при термообработке $\approx 1600^\circ$.

В области высоких температур термообработки образцы вели себя по-разному: тогда как коэффициент Холла стеклоуглерода непрерывно возрастал при увеличении термообработки до 3200°, так и не достигая максимума, коэффициент Холла образца второго типа проходил через широкий максимум при термообработке, равной $\sim 3000^\circ$, а затем начал уменьшаться.

Для указанных двух типов образцов коэффициент Холла значительно меньше на протяжении всего диапазона тепловой обработки, чем для графитирующегося материала. С понижением температуры опыта максимальное значение коэффициента Холла образца второго типа сдвига-

лось в сторону более высоких температур обработки. Коэффициент Холла стеклоуглерода не зависел от температуры окружающей среды во всем диапазоне температур термообработки.

Был обнаружен резко различный характер зависимости магнитного сопротивления от температуры обработки для различных типов образцов. В случае стеклоуглерода значение магнитного сопротивления отрицательно и при повышении температуры термообработки уменьшалось. Для образца второго типа магнитное сопротивление после прохождения через минимум становилось положительным и затем быстро возрастало.

Полученные результаты позволили автору работы⁶⁷ сделать вывод о различной способности к графитации испытуемых образцов: тогда как образец 2-го типа при высоких температурах обработки ($\approx 3000^\circ$) начинал графитироваться, в стеклоуглероде даже при температуре термообработки, равной 3200° , признаков графитации не наблюдалось.

Ямагучи предположил, что неспособность стеклоуглерода к графитации является следствием особенностями его структуры. В случае же образца второго типа, возможно, имела место неоднородность материала и при высоких температурах термообработки графитировались только его отдельные небольшие области.

В работах^{69, 70} приведены значения термоэлектродвижущей силы и коэффициента Холла при некоторых температурах в функции температуры термообработки. Имевшее место изменение вида носителей дырочного (p -типа) на электронный (n -типа) и вновь дырочный, авторы считают возможным объяснить с помощью модели σ -ловушек Мрозовского для электронной структуры обычных мягких видов углерода.

На основании указанных выше данных нельзя составить сколько-нибудь четкого представления об электронной структуре стеклоуглерода. Высказываются только некоторые отдельные суждения.

3. Структура пор

Микроструктура стеклоуглерода полностью отличается от структуры графита как обычного, так и пропитанного углеграфитового материала¹⁶. Специфической зернистой структуры пор, как в обычных углеграфитовых материалах, в стеклоуглероде не наблюдается.

Распределение пор в стеклоуглероде, определенное ртутным порометром, также отличается от обычного графита (табл. 5).

Наиболее важной характеристикой нового материала является его низкая газопроницаемость. Давидсон¹⁵ измерял проницаемость целлюлозного углерода на образцах в виде трубок с толщиной стенок 5,08 мм. Образцы помещали в атмосферу гелия, из внутренней части трубок был тщательно удален воздух, трубка соединялась с диффузионным насосом и гелиевым масс-спектрометром. Проницаемость материала была значительно ниже, чем 10^{-12} см²/сек. Проницаемость стеклоуглерода мало

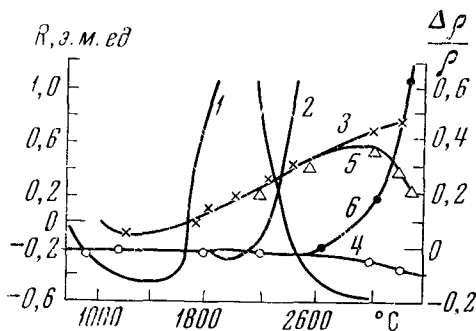


Рис. 10. Зависимость коэффициента Холла (R) и магнитного сопротивления $\Delta\rho/\rho$ от T_0 (температуры измерения 300°K)⁶⁸. Образцы графитирующегося материала: 1 — R , 2 — $\Delta\rho/\rho$; образцы первого типа: 3 — R , 4 — $\Delta\rho/\rho$; образцы второго типа: 5 — R , 6 — $\Delta\rho/\rho$

ТАБЛИЦА 5

Распределение по размерам пор в углеграфитовых материалах¹³

Наименование материала	Объем пор, Å	% пор размером			Максимальный размер пор при давлении $\leq 1000 \text{ кг/см}^2$, Å
		$7 \cdot 10^2 - 7 \cdot 10^4$, Å	$1 \cdot 10^3 - 7 \cdot 10^3$, Å	$1 \cdot 10^2 - 1 \cdot 10^3$, Å	
Обычный графит	32	27	4	3	$7 \cdot 10^4$
Высокоплотный графит	11	3,5	1,5	6	$7 \cdot 10^4$
Пропитанный графит	5	—	2,5	2,5	$7 \cdot 10^3$
Стеклоуглерод	0,35	—	—	0,35	$1 \cdot 10^3$

изменяется во времени: так, испытания стеклоуглерода в качестве непроницаемой перегородки на границе вакуум — гелий при атмосферном давлении в течение 700 час. показали, что проницаемость его не изменилась. Испытания показали, что материал остается непроницаемым и при повышенных температурах (1000°).

О проницаемости стеклоуглерода можно судить по плотности. Непроницаемый материал должен иметь одинаковую плотность в разных средах.

В табл. 6 приведены результаты определения плотности стеклоуглерода с различной температурой термообработки в разных средах. Для определения плотности применяли обычный пикнометрический метод; также определяли плотность по ртути и по гелию¹⁵.

ТАБЛИЦА 6

Плотность стеклоуглерода с различной температурой термообработки в разных средах²⁰

Температура термообра- ботки, $^\circ\text{C}$	Плотность, г/см^3		
	пикномет- рическая	по ртути	по гелию
950	1,55	1,53	1,95
1200	1,61	1,59	1,66
1500	1,58	1,58	1,61
2000	1,55	1,56	1,58
2500	1,48	—	—

Приведенные в табл. 6 результаты показывают, что после нагрева образцов при 950° пикнометрическая плотность стеклоуглерода составляет $1,55 \text{ г/см}^3$, а плотность в гелиевом пикнометре — $1,95 \text{ г/см}^3$. Большая плотность по гелию свидетельствует о наличии открытой пористости.

Дальнейшая термообработка стеклоуглерода приводит к снижению гелиевой плотности и уменьше-

нию разницы в значениях плотности, полученных в разных средах, т. е. к образованию замкнутой пористости. Предполагается, что образование структуры с обособленными порами происходит при термообработке за счет роста отдельных кристаллитов, что возможно благодаря малому диаметру пор, сравнимых с размерами кристаллитов. В порах образуются перегородки и материал становится непроницаемым.

Всестороннее изучение плотности по гелию при различной температуре термообработки и рентгеновское исследование методом малоуглового рассеяния показало, что поры в стеклоуглероде очень малы по размерам. Сопоставляя данные плотности по гелию и по методу малоуглового рассеяния, Давидсон¹⁵ предполагает, что средний диаметр пор составляет $\sim 20 \text{ Å}$.

4. Кристаллическая структура

Рентгеноструктурным методом анализа установлено, что стеклоуглерод является типичным неграфитирующимся материалом³.

Кристаллы стеклоуглерода диаметром $\sim 100 \text{ Å}$ не имеют трехмерного упорядочения. Между кристаллитами находятся объемы и атомные

цепочки без определенной ориентации⁵. Степень графитации стеклоуглерода марки GC-30 примерно такая же, как у нефтяного кокса, нагретого до 1900°.

Если при термообработке графитируемых материалов происходит постепенное уменьшение межслоевого расстояния до 3,35 Å, то в стекловидном углероде даже при графитации выше 3000° эта величина составляет только 3,4 Å. Кристаллографические исследования нового материала показали, что готовый продукт не содержит крупных кристал-

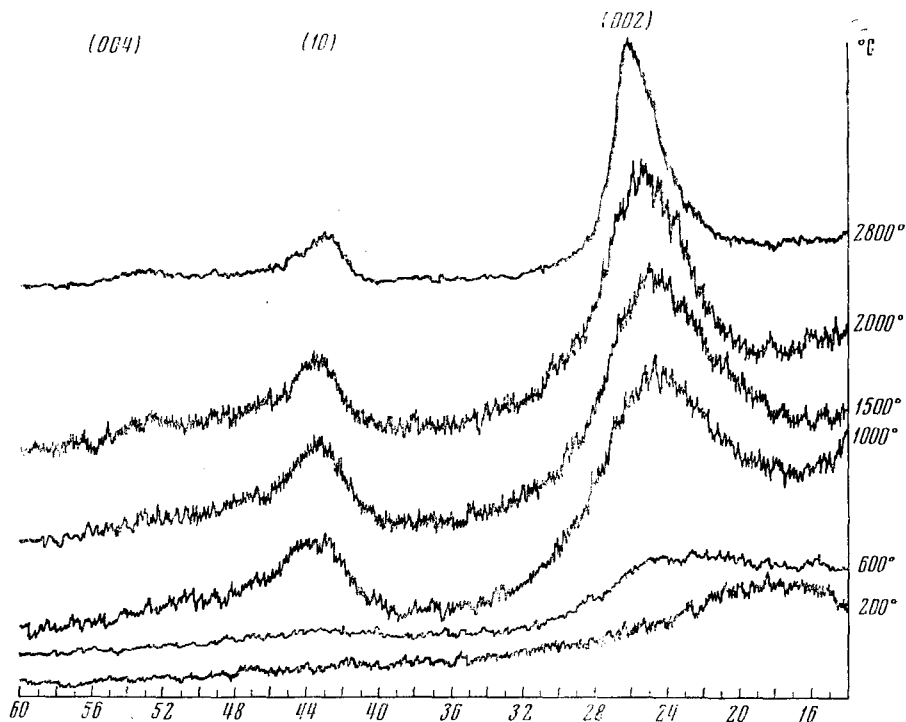


Рис. 11. Дифрактограмма карбонизованных продуктов из ФФФС в зависимости от ТГО⁴²

лов. Выявленные кристаллы встречаются редко большого размера, не превышающие несколько сот ангстрем, в то время как средний размер кристаллитов натуральных графитов составляет 1000 Å и более⁷.

Изменение рентгеноструктурных характеристик в зависимости от температуры термообработки для стеклоуглерода показано на рис. 11⁴².

На дифрактограммах продуктов карбонизации смолы (рис. 11) присутствуют отражения двух типов (001) и (hKO). Наблюдаются размытые полосы (002), (004), (10), (11), находящиеся приблизительно в угловом положении на месте аналогичных трехмерных отражений графита. Отражения (002), (004) вызваны интерференцией от групп слоев ароматических конденсированного углерода с sp^2 гибридизацией валентных электронов в слое. Полосы (10), (11) обусловлены двумерной дифракцией плоского слоя⁷¹.

На дифрактограммах термообработанных образцов наблюдается высокий уровень фона. Большой фон на дифрактограммах обусловлен некогерентным рассеянием рентгеновских лучей ароматически неорганизованным углеродом и различными химическими радикалами, образующими аморфную фазу.

При нагреве выше 100° в структуре исходного продукта происходят сложные преобразования, связанные, главным образом, с разрывом имеющихся и синтезом новых химических связей. Это видно из дифрактограмм. При 200 и 600° образцы имеют дифракционную линию (002) без четкого максимума. Дифракционные кривые от плоскостей (10) и (004) сливаются в одну. Разделить их невозможно, что свидетельствует об отсутствии трехмерной упорядоченности. После нагрева образцов при 1000° дифракционная линия (002) становится четкой с явно выраженным максимумом. Асимметричный характер линии указывает на наличие в термообработанных образцах неупорядоченных сеток.

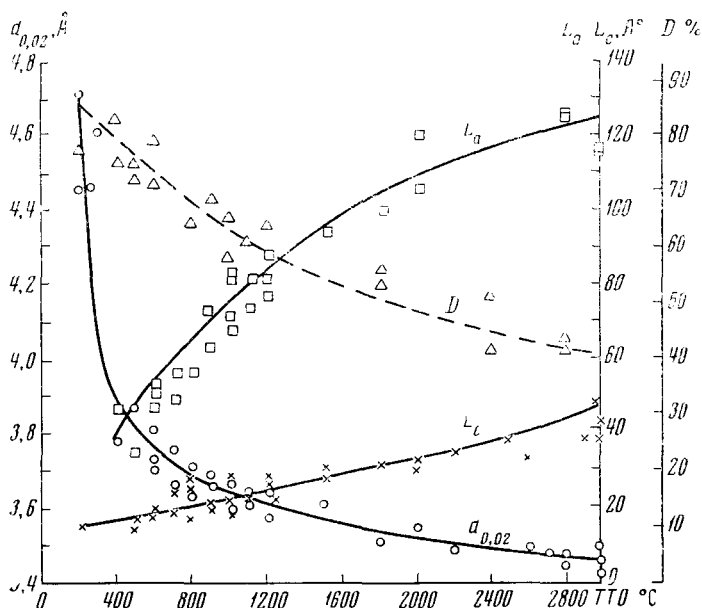


Рис. 12. Изменение межслоевого расстояния (d_{002}), размера кристаллитов (L_a , L_c) и содержания неупорядоченной фазы (D) в продуктах из ФФФС в зависимости от ТТО⁹

С повышением ТТО наблюдается уменьшение межслоевого расстояния, рост слоев конденсированного ароматического углерода, увеличение толщины пакетов плоских гексагональных слоев и уменьшение процентного содержания аморфной фазы (рис. 12).

Изменение удельной диамагнитной восприимчивости стеклоуглерода от ТТО также показывает, что стеклоуглерод является типичным неграфитирующимся углеродистым материалом. На кривой рис. 13 можно выделить две отличающихся друг от друга области. В интервале ТТО от 200 до 1200° диамагнитная восприимчивость образцов изменяется незначительно, имея слабо выраженный минимум вблизи 600 — 700° и не превышает значения $-1,0 \cdot 10^{-6}$ (ед. CGSM/g). При температурах выше 1300° рост диамагнитной восприимчивости становится более быстрым, приблизительно пропорциональным ТТО и продолжается вплоть до 3000° .

Изменение диамагнитной восприимчивости при увеличении ТТО образцов в области низких температур связано с изменением молекулярной структуры исходного материала, происходящей в результате про-

цесса деструкции. Этот процесс связан с разрывом углеродных связей в макромолекулах и поэтому сопровождается возникновением большого числа неспаренных локализованных электронов. Появление неспаренных электронов приводит к возникновению в образцах парамагнетизма, обусловленного магнитными моментами этих электронов, что вносит свой вклад в уменьшение общей диамагнитной восприимчивости ⁷².

При более высоких ТТО, наблюдающийся быстрый рост диамагнитной восприимчивости, обусловлен увеличением размеров гексагональных углеродистых слоев, не достигающих, однако, величины 150 Å, являющейся свидетельством окончания предкристаллизационного периода ⁷³. Диамагнитная восприимчивость (в отличие от восприимчивости хорошо графитирующихся материалов) не достигает насыщения даже при ТТО, равной 3000°. Значение восприимчивости образцов, соответствующей этой ТТО, равно $-5,1 \cdot 10^{-6}$, причем указанная величина заметно отличается от средней восприимчивости графита ($-7,2 \cdot 10^{-6}$).

Неграфитируемость стеклоуглерода, можно полагать, связана с наличием поперечных пространственных связей в исходных продуктах, затрудняющих перегруппировку структурных элементов, необходимую для образования графитовой структуры при ТТО ⁷⁴⁻⁷⁷.

Кроме чисто структурных особенностей карбонизованных продуктов на графитирование возможно влияет присутствие при температурах выше 1200° азота, который препятствует уплотнению и упорядочению молекулярной структуры веществ при нагревании.

При электронно-микроскопических и микродифракционных исследованиях образцов СУ-30 было обнаружено, что в них содержатся частицы различных морфологических типов ⁴². В связи с этим можно предполагать, что при высоких температурах происходит гетерогенная графитация материала путем испарения и конденсации атомов углерода. Причина формирования различных морфологических разновидностей продуктов гетерогенной графитацией остается не выясненной.

Наблюдаемые с помощью микродифракций области высокой трехмерной упорядоченности, по-видимому, оказывают определенное влияние на усредненные структурные показатели термообработанного материала.

Нода, Иянагаки, Фурукава ⁷⁸⁻⁸⁰ изучали структуру стеклоуглерода посредством измерения межслоевого расстояния, величины кристаллитов и содержания неупорядоченного углерода, а также методом анализа функции радиального распределения. На основании полученных данных ими предложена структурная модель, согласно которой стекловидный углеродистый материал состоит главным образом из двух типов углерода: первый составляет тетраэдрическую модификацию с расположением атомов углерода, как у алмаза, а второй — тригональную, как у графита. В стеклоуглероде могут быть также атомы углерода с другими видами связи.

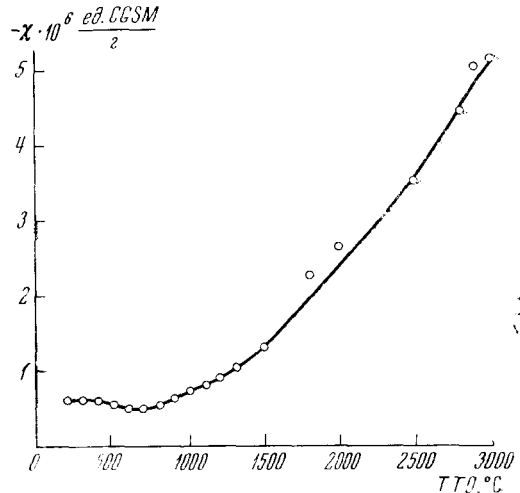


Рис. 13. Зависимость удельной магнитной восприимчивости от ТТО ⁴²

Согласно предложенной структурной модели стеклоглуглерода тетраэдральные атомы углерода — T — образуют главную часть перекрестных связей, которые беспорядочно связывают графитоподобные слои — G (рис. 14).

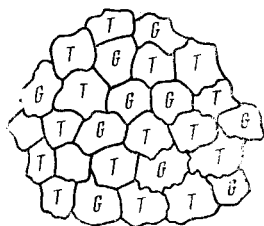


Рис. 14. Структурная модель стеклоглуглерода⁷⁷⁻⁷⁹

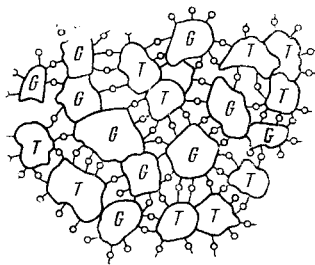


Рис. 15. Структурная модель стеклоглуглерода⁷⁷⁻⁷⁹

Для низкотемпературных марок стеклоглуглерода, содержащих в своем составе значительную часть кислорода, предложена модель, согласно которой допускается существование кислородных мостиков. Атомы кислорода могут присутствовать между T и T , T и G , G и G частями структуры (рис. 15).

Какиноки⁸¹ предположил, что кислородные мостики препятствуют упорядочению структуры стеклоглуглерода при температурах до 1200° , но разрушаются при термообработке до $2500-3000^\circ$.

Нода и Като⁸²⁻⁸³ обнаружили, что размер кристаллической решетки стеклоглуглерода может быть изменен при проведении графитации под давлением.

На рис. 16 показаны изменения C_0 стекловидного углерода марки GC-7 в результате термообработки при давлении 10 кбар и выдержке в течение трех минут. Для сравнения на рис. 16 показано изменение C_0 для полихлорвинилового кокса, термообработка которого проходила в условиях, аналогичных со стеклоглуглеродом.

При термообработке до 2600° параметр C_0 уменьшается, достигая 6,72 Å. Столь низкое значение C_0 для стеклоглуглерода при нормальном давлении не получается (величина C_0 для марки GC-30 составляет всего лишь 6,81 Å).

Вероятно, под давлением графитоподобные слои становятся подвижными и давление активирует структурную перестройку в направлении упорядочения⁸⁴.

Несмотря на ряд проведенных работ, структура стеклоглуглерода остается мало изученной.

5. Содержание примесей

К конструкционным материалам, применяемым в ряде отраслей промышленности и техники, таких как атомная, полупроводниковая и др., предъявляются повышенные требования по содержанию примесей.

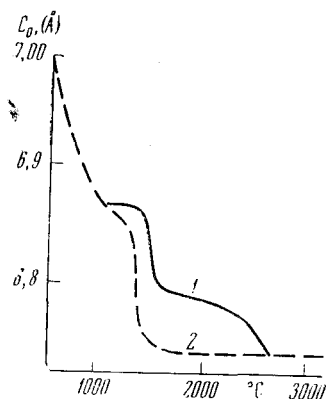


Рис. 16. Зависимость C_0 для стеклоглуглерода GC-7 (1) и полихлорвинилового кокса от ТТО при высоком давлении⁸¹⁻⁸³

ТАБЛИЦА 7

Содержание примесей в стеклоуглероде ²

Элементы	GC-20 до очистки	GC-30 _s	Элементы	GC-20 до очистки	GC-30 _s
Al	24,7	9,4	Mg	5,5	0,1
Ca	72,0	13,0	Mn	10,2	2,0
Co	не обнаружено	не обнаружено	Ni	не обнаружено	2,6
Cr	не обнаружено	не обнаружено	Si	27,3	0,1
Cu	10	4,9	V	53,0	не обнаружено
Fe	>100	>100	B	1	0,1

Из литературных источников ⁴ известно, что содержание золы в стеклоуглероде не превышает 0,02%. В марке GC-30 после дополнительной очистки количество зольных примесей значительно снижается и составляет $\leq 0,05\%$.

В табл. 7 приведены результаты спектрального анализа двух марок стеклоуглерода GC-20 и GC-30_s ². В состав примесей входят: железо, алюминий, кальций, магний, кремний, ванадий, марганец, медь, бор.

Содержание примесей в стеклоуглероде во многом определяется чистотой исходных сырьевых материалов и температурой термообработки стеклоуглерода.

Льюис ⁸⁵, получая полупроводниковые материалы в контейнерах, изготовленных из стеклоуглерода и искусственного графита, пришел к выводу, что целесообразнее для этих целей применять стеклоуглерод, так как миграция примесей в нем по пористой структуре затруднительна. Таким образом, примеси, имеющиеся в стеклоуглероде, меньше загрязняют контактируемые вещества по сравнению с углеграфитовыми материалами, что объясняется различием в их пористой структуре.

6. Химическая стойкость и реакционная способность

Стеклоуглерод весьма устойчив во многих агрессивных средах. Он стоек в расплавленных щелочах и солях (едкой щелочи, бисульфите калия, фтористом кальции), кислотах (соляной, плавиковой, азотной, серной, хромовой) и окислителях (бром, хлор, смеси перекиси водорода и азотной кислоты, азотной кислоты и хлората калия) ^{86, 87}. Если при воздействии смеси концентрированных кислот HCl и H₂SO₄ в течение 48 часов при комнатной температуре обычные углеграфитовые материалы разрушаются полностью, то стеклоуглерод даже после двухмесячной обработки остается без изменений. В допустимых пределах находится и убыль веса (табл. 8) ³.

ТАБЛИЦА 8

Изменение веса стеклоуглерода в некоторых окисленных средах ⁶⁶

Окислитель	Уменьшение веса (%) через 50 дней при 20±5°		
	GC-10	GC-20	GC-30
98% H ₂ SO ₄ + 60% HNO ₃ (1:1 по объему)	0,12—0,18	0,19—0,27	0,8—1,1
20% H ₂ SO ₄ + 20% HNO ₃ (1:1 по объему)	0,03—0,06	0,19—0,20	0,5—1,2
60% HNO ₃ + 35% HCl (1:1 по объему)	0,04—0,05	0,12—0,15	0,01—0,02
20% NH ₄ NH ₂ + 20% HCl (1:1 по объему)	0,03—0,10	0,12—0,14	0,05—0,06

Превосходные антикоррозионные свойства отмечались также при обработке стеклоглерида смесью азотной и фтористоводородной кислот. Однако стеклоглерид разлагается в присутствии щелочных металлов. При изучении поведения различных марок стеклоглерида в парах калия⁸⁸ обнаружено, что в стеклоглериде образуются композиционные прослойки. Пары натрия также вызывают разрушение, но для этого требуется более высокая температура и реакция проходит только с измельченным материалом.

Исследование взаимодействия стеклоглерида с расплавами солей щелочных металлов позволяет сделать вывод о том, что степень разрушения стеклоглерида расплавами зависит от температуры испытания и природы корродирующего агента⁸⁹.

Окисление стеклоглерида углекислым газом изучено довольно подробно^{7, 90, 91} в связи с возможностью использования его в атомных реакторах, где в качестве охлаждающего агента применяется CO_2 . Установлено, что скорость окисления стеклоглерида и реакторного графита с учетом их удельной поверхности мало различаются между собой. Эта величина зависит от размеров, влияющих на отношение поверхности к объему.

На скорость окисления влияет давление газа и температура термообработки, причем скорость увеличивается с ростом давления газа и уменьшением температуры термообработки (табл. 9). Добавки в реакционное пространство CO уменьшают скорость окисления.

ТАБЛИЦА 9

Скорость окисления стеклоглерида в среде углекислого газа²

Температура термообработки стеклоглерида, °C	Температура испытания, °C	Давление газа, атм	Скорость окисления 10^{-6} г/г·ч.
2000	545 ± 10	0,82	0,31
2300	545 ± 10	0,94	0,27
1455	740 ± 5	1,2	23,8
1620	740 ± 5	1,12	6,6
1780	740 ± 5	1,43	6,3
2000	740 ± 5	1,05	3,0
2400	740 ± 5	1,26	1,1
2010	785 ± 10	0,49	1,79
2400	785 ± 10	2,11	6,9

С ростом температуры термообработки от 1455 до 2400° реакционная способность стеклоглерида падает с $23,8 \cdot 10^{-6}$ г/г·ч. до $1,1 \cdot 10^{-6}$ г/г·ч. при температуре испытаний 740°. Реакционная способность также снижается с уменьшением температуры испытаний.

Льюис⁹⁰ исследовал окисление стеклоглерида и пирографита различными газами. Скорость потока окисляющих газов составляла 0,5 л/мин при температуре менее 800° и 1—1,5 л/мин при температуре более 800°. В результате исследования установлено, что скорость окисления стеклоглерида ниже скорости окисления различных видов пирографита (рис. 17).

Блекмен⁹¹ отметил, что при окислении на поверхности как пирографита, так и стеклоглерида образуются отдельные впадины. Высказано предположение, что образование впадин связано с наличием в углеродистых материалах металлических примесей, которые являются катализаторами, однако образование впадин на поверхности стеклоглерида наблюдалось при применении в качестве сырья специально очищенных

смола с содержанием золы $\sim 5 \cdot 10^{-6}\%$. Когда образцы стеклоуглерода перед окислением продували струей чистого аргона в интервале температур от 800 до 900° в течение нескольких часов, то их реакционная способность слегка уменьшалась. Продувание аргоном при высоких температурах приводит к уменьшению концентрации активных центров⁹⁰, что возможно за счет удаления с поверхности загрязненных примесей.

Льюис определял энергию активации реакции окисления стеклоуглерода и прочих углеграфитовых материалов при различных температурах. Расчеты проводили

по кривым зависимости логарифма скорости реакции от обратной величины абсолютной температуры (кривые Аррениуса). Энергия активации реакции окисления стеклоуглерода в сухом воздухе в интервале температур 600—800° составляла примерно 43 ккал/моль. При добавлении к воздуху 26 об. % водяных паров энергия активации уменьшалась до 31 ккал/моль и реакции окисления могли как ускоряться, так и замедляться. Энергия активации реакции окис-

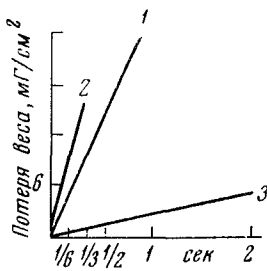


Рис. 17

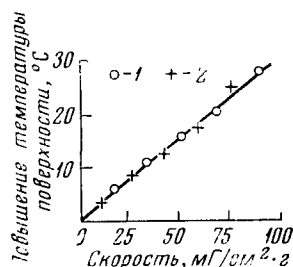


Рис. 18

Рис. 17. Зависимость потери веса для различных углеграфитовых материалов от времени окисления в сухом воздухе при 750°⁹⁰. Углеродистый материал: 1 — очищенный, 2 — неочищенный, 3 — стеклоуглерод

Рис. 18. Увеличение температуры поверхности в зависимости от скорости реакции. 1 — стеклоуглерод, 2 — графит⁹⁰

ления графита во влажном воздухе в том же интервале температур уменьшалась от 43 до 38 ккал/моль. При повышении температуры энергия активации реакции окисления увеличивалась. Некоторые авторы⁹⁰ объясняют это такими факторами, как влияние открытой пористости, скопление загрязняющих примесей на поверхности стеклоуглерода и их каталитическое действие, диффузия в газовой фазе.

Реакция окисления углеродистых материалов сопровождается выделением тепла, в результате чего температура реакции поверхности повышается. Чем выше скорость реакции, тем больше повышается температура поверхности. На рис. 18 представлена зависимость повышения температуры поверхности образцов стеклоуглерода и графита от скорости окисления⁹⁰.

Скорость окисления стеклоуглерода в аргоне с добавкой двуокиси углерода, содержащей водяные пары, при 900—1400° изменяется линейно и неизменно растет с увеличением температуры и наличием примесей в образце.

Ямада и Сато¹⁶ исследовали окисление стеклоуглерода (размеры образцов 15×15×1 мм) в потоке газа, состоящего из смеси азота и кислорода в соотношении 81 : 19 (по объему) при температуре 800±5° и скорости пропускания газа 0,5 л/мин. Приведенные в табл. 10 данные показывают, что стеклоуглерод имеет наибольшую стойкость к окислению по сравнению с другими углеграфитовыми материалами.

Механизм окисления стеклоуглерода полностью не изучен.

Испытания отечественных марок стеклоуглерода, полученных авторами настоящей работы, показали его стойкость к кислотам (HCl, HF, H₂SO₄), концентрированным растворам щелочи (KOH), бром. Однако стеклоуглерод также, как и другие углеграфитовые материалы разру-

ТАБЛИЦА 19

Способность углеграфитовых материалов к окислению

Материал	Время, необходимое для уменьшения веса, % мин.			
	70	80	90	100
Искусственный графит	68	95	110	140
Графит термического разложения	120	138	175	250
Графит высокой плотности	160	185	225	275
Стеклоуглерод	205	225	270	365

шается, хотя и в меньшей мере, в смеси концентрированных кислот $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ (взятых в соотношении 1 : 1 по объему) и хромовой смеси (3%-ный раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в концентрированной H_2SO_4).

Отечественный стеклоуглерод стоек также в следующих средах: а) расплавленных хлоридах щелочных металлов (NaCl , KCl и др.) насыщенных хлористым водородом, чистым водородом, а также на границе раздела фаз расплав — смесь газов в интервале температур $800\text{—}1000^\circ$; б) расплавленной смеси хлоридов и фторидов щелочных металлов (NaCl , HCl , NaF) при наличии аргона в газовой фазе в интервале температур $800\text{—}1000^\circ$; в) расплавленной смеси хлоридов лития и калия в присутствии хлора над расплавом при 700° ; г) расплавленной смеси хлоридов лития и калия с добавками оксихлоридов урана; д) криолитово-глиноземовых расплавах в инертной атмосфере при $960\text{—}1060^\circ$.

IV. ПРИМЕНЕНИЕ СТЕКЛОУГЛЕРОДА

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

Непроницаемый углерод является ценным материалом для изготовления оболочек топливных элементов ядерных реакторов ^{4, 6, 92}.

Высокая химическая стойкость и низкое удельное электросопротивление делают стеклоуглерод незаменимым материалом для изготовления электродов, используемых в ряде электрохимических целей ^{93, 94}.

Весьма перспективно применение стеклоуглерода в химической промышленности для изготовления аппаратуры для особо агрессивных сред: реакционных газов и жидкостей, расплавленных металлов и электролитов, радиоактивных продуктов ⁸⁶.

Из нового материала можно изготавливать лабораторную посуду для вакуумного выпаривания металлов (таких, как алюминий, золото), сплавления щелочей и проведения реакций с участием сильных кислот, расплавленных металлов, например, жидкого висмута ⁵.

При зонной очистке металлов и получении соединений особой чистоты аппаратура из стеклоуглерода имеет значительные преимущества перед никелем, платиной, танталом, стеклом и кремнием ⁷⁶.

Из стеклоуглерода могут быть получены покрытия для придания изделиям коррозионной устойчивости.

Высокая чистота, газоплотность, несмачиваемость поверхности и химическая инертность стеклоуглерода делают его особенно ценным для использования в качестве «посуды» в полупроводниковой технике и в оптике при изготовлении больших оптических монокристаллов, как CaF_2 , MgF_2 ⁵.

Стеклоуглерод обладает электросопротивлением в пределах, делающих удобным использовать его в качестве нагревателей. В практику начинают входить малогабаритные нагреватели из стеклоуглерода марки GC-30²⁵.

Стеклоуглерод успешно выдерживает высокие температуры и применяется в качестве конструкционного материала при производстве карбида кремния, жидкого висмута^{2, 5}. Можно полагать, что изделия из стеклоуглерода заменят соответствующие изделия из молибдена высокой чистоты, кварца, пирографита, плавленной окиси алюминия и т. п.³.

Обладая высокой устойчивостью против тепловых импульсов стеклоуглерод может быть использован в высокотемпературной технике как конструкционный материал для изготовления защитных трубок для термоизмерительных приборов, работающих в агрессивных средах^{2, 5}, а в связи с высокой механической прочностью — для изготовления износостойких изделий, например, фильер⁹⁶, инструментов для обработки деталей^{3, 5}.

По литературным данным⁹⁷, добавка стеклоуглерода в углеродистые порошки в количестве 0,5—1,0% при изготовлении электродов позволяет увеличить прочность и срок службы изделий с 7300 до 11 500 часов.

Кроме перечисленных областей стеклоуглерод начали применять в самых различных отраслях промышленности^{25, 54, 76}. Разрядники для телефонной сети были испытаны в сложных условиях и оказались очень прочными. Стеклоуглеродные сварочные стержни для точечной сварки алюминия служат дольше, чем обычные графитовые. Его можно использовать для литья металлических частей в постоянные формы, для изготовления микрофонного порошка, в качестве теплозащитного материала⁷⁶.

Нитеводители из стеклоуглерода, применяемого в производстве волокна, позволяют избежать проблемы статического электричества, которое возникает при использовании непроводящих ток материалов⁷⁶.

Стекловидное углеродистое волокно, обладая низким удельным весом, высокой прочностью на разрыв и повышенной термостойкостью, может найти применение в космонавтике, авиации, а также в некоторых других областях.

Отечественные марки стеклоуглерода¹⁸ получили высокую оценку при использовании их 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°. Электроды из стеклоуглерода индифферентны также в расплавленной смеси хлоридов лития и калия с добавками оксихлоридов урана. В настоящее время электроды из стеклоуглерода применяют взамен платиновых.

Значительные преимущества стеклоуглерода по сравнению с другими углеродистыми материалами очевидны при изготовлении из него контейнеров для плавления индия, так как вследствие отсутствия открытой пористости в стеклоуглероде отсутствует «залипание» металла и повышается его чистота.

Стеклоуглерод был использован для наблюдений за процессами роста кристаллов при электролизе расплавленных солей.

Получены положительные результаты при испытании чехлов для термомпар, изготовленных из стеклоуглерода.

Положительные свойства стеклоуглерода позволяют считать, что срок службы изготовленных из него деталей и приспособлений будет гораздо длительнее срока службы изделий из обычного графита. Ассортимент изделий из стеклоуглерода и область его применения расширяются.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Фиалков, А. И. Баверидзе, Усп. химии, **34**, 132 (1965).
2. K. Yamada, Electron Mater. and Parts, **2**, 98 (1963). РЖХим., **1963**, 18M21.
3. С. Ямада, Перевод ВИНТИ № 38554/4 из журн.: Кагаку то коге, **16**, 52 (1963).
4. J. Yamada, Nucl. Engng., **9**, 41 (1963). Перевод ВИНТИ 46155/4.
5. B. Findeisen, Die Technik, **23**, 392 (1968).
6. Англ. пат. 860342 (1961); РЖХим., **1961**, 17K28.
7. Англ. пат. 860340 (1961); С. А., **56**, 3373d (1962).
8. Ам. пат. 3104159 (1963); С., **136**, I, 2108 (1965).
9. H. N. Losty, H. D. Blakelock, Society of Chemical Industry, Second Industrial Carbon and Graphite Conference, 7—9 April, London, 1965, 551.
10. H. W. Davidson, Nucl. Graphite. Paris, ОЕЕС, 1961, 209. (Труды симп. по проекту реактора Драгон).
11. S. Otani, Kogyo Kagaku Zasshi, **62**, 871 (1959), С. А., **57**, 169225B (1962).
12. Англ. пат. 889351 (1958).
13. М. С. Дудкин, Усп. химии, **31**, 1179 (1962).
14. G. G. Dutton, A. M. Унга, Canad. J. Chem., **40**, 2101 (1962); С. А., **57**, 11288b (1962); **58**, 6912B (1963). РЖХим., **1962**, 19M81.
15. H. W. Davidson, Nucl. Engng., **7**, 159 (1962).
16. S. Yamada, H. Sato, Nature, **193**, 261 (1962).
17. J. B. Donnet, Sci et enseign. Sci, **6**, 33 (1965); РЖХим., **1966**, 5M76.
18. В. Д. Чеканова, сб. Новое в электроугольном производстве, Информстандарт-электро, М., 1969, № 3, 81.
19. Японск. пат. 24580 (1963); РЖХим., **1966**, 15C444П.
20. Англ. пат. 921236 (1963); С. А., **59**, 240a (1963).
21. Японск. пат. 569 (1966); РЖХим., **1967**, 22C248П.
22. Японск. пат. 5153 (1964); РЖХим., **1966**, 22C417П.
23. Англ. пат. 968215 (1959); С. А., **62**, 256d (1965).
24. Пат. ФРГ 1213333 (1966); С., **138**, I, 2131 (1967).
25. Е. Сайто, Е. Ямада, Когё дзайре, **14**, № 12, 46 (1966).
26. Ам. пат. 3109712 (1963); С., **136**, I, 2305 (1965).
27. Б. М. Барыкин, Э. Г. Спиридонов, А. С. Тарабанов, Химия твердого топлива, **1967**, № 2, 116.
28. Японск. пат. 21957 (1963); РЖХим., **1966**, 7П196.
29. Японск. пат. 9554 (1963); РЖХим., **1965**, 9П77П.
30. Японск. пат. 11757 (1964); РЖХим., **1967**, 9C442П.
31. Англ. пат. 956452 (1964); РЖХим., **1966**, 4C348П.
32. Англ. пат. 1024971 (1962); РЖХим., **1967**, 4П69.
33. Франц. пат. 1331683 (1963).
34. Японск. пат. 6825 (1964); РЖХим., **1966**, 15C458П.
35. Англ. пат. 946246 (1964).
36. Японск. пат. 1527 (1966).
37. К. Кавамура, G. M. Jenkins, J. of materials Sci., **5**, 262 (1970).
38. Японск. пат. 489546 (1967).
39. Японск. пат. 17655 (1964).
40. S. Yamada, M. Yamamoto, Carbon, **6**, 741 (1968).
41. А. С. Фиалков, В. Д. Чеканова, П. А. Пшеничкин, В. С. Самойлов, Л. С. Тянь, Химия твердого топлива, **1970**, № 3, 132.
42. В. Д. Чеканова, А. С. Фиалков, И. М. Юрковский, П. М. Рыбак, Б. И. Дюжиков, Там же, **1970**, № 5, 103.
43. Е. В. Оробченко, Н. Ю. Прянишникова, Фурановые смолы, Гостехиздат, Киев, 1963.
44. Л. А. Игонин, К. И. Турчанинова, ДАН, **150**, 1280 (1963).
45. S. Mizushima, H. Kishigata, Symposium on Carbon, July 20—23, 1964, Nippon Toshi Center Tokyo, 1964, sess. IV, 158.
46. Ю. С. Липатов, А. Я. Цыбулько, Т. Э. Липатова, Высокомолекуляр. соед., **6**, 1054 (1964).
47. А. С. Фиалков, В. Д. Чеканова, В. С. Самойлов, Т. И. Бертуш, Е. С. Михайлов, Химия твердого топлива (в печати).
48. K. Ouchi, Carbon, **4**, 59 (1966).
49. Л. И. Комарова, В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Л. В. Козлов, Б. В. Локшин, Ж. прикл. спектр., **6**, 501 (1967).
50. A. H. J. Gross, J. Appl. Chem., **7**, 562 (1957).
51. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Л. В. Козлов, Л. И. Комарова, Пласт. массы, **1966**, № 2, 33.
52. Е. Б. Тростянская, Е. С. Венкова, Л. В. Аристовская, Б. М. Коварская, Г. Л. Слонимский, Там же, **1968**, № 2, 61.
53. H. Honda, S. Taya, S. Kanoka, T. Furuto, Carbon, **3**, 3 (1965).

54. Марки графита, выпускаемые за рубежом. Бюлл. НТИ НИИГрафита, **1968**, № 2, 37.
55. M. J. Parisot, *Rev. hautes temperat. et refract.*, **1**, 171 (1964); РЖХим., **1965**, 6М61.
56. *Product engineering*, **36**, 320 (1965).
57. M. Otterbein, L. Bonnetain, *Carbon*, **6**, 877 (1968).
58. S. Yamada, H. Cato, *Verres et Refract.*, **17**, 102 (1963). Перевод ВИНТИ 39257/4.
59. В. С. Чиркин, Теплофизические свойства материалов ядерной техники, Атомиздат, М., 1968.
60. T. Noda, M. Inagaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 1709 (1964).
61. W. V. Kotlensky, H. E. Martens, *Nature*, **205**, 1246 (1965).
62. W. V. Kotlensky, H. E. Martens, см.⁴⁵, Sess. V, 191.
63. S. Nakamura, T. Ishii, S. Yamada, см.⁴⁵, Sess. IX, 354.
64. D. B. Fischbach, *Nature*, **217**, 840 (1968).
65. D. B. Fischbach, *Carbon*, **5**, 565 (1967).
66. S. Yamada, H. Cato, T. Ishii, Там же, **2**, 253 (1964).
67. T. Yamaguchi, Там же, **1**, 535 (1964).
68. T. Yamaguchi, Там же, **1**, 47 (1963).
69. T. Tsuzuku, K. Saito, см.⁴⁵, Sess. IV, 161.
70. T. Tsuzuku, K. Saito, *Japan J. Appl. Phys.*, **5**, 738 (1966).
71. B. E. Warren, P. Bodenstern, *Acta Crystal.*, **20**, 602 (1966).
72. П. Сельвуд. Магнетохимия, ИЛ, М., 1968.
73. А. С. Финалков, Формирование структуры и свойств углеграфитовых материалов, «Металлургия», М., 1965.
74. С. Е. Вяткин, А. Н. Деев, В. Г. Нагорный, В. С. Островский, А. М. Сигарев, Г. А. Соккер, Ядерный графит, Атомиздат, М., 1967.
75. В. И. Касаточкин, Г. Б. Финкельштейн, ДАН, **149**, 629 (1963).
76. Bright future forecast for new carbon., *New Scientist*, **36**, 761 (1967).
77. Г. Б. Скрипченко, В. И. Касаточкин. В сб. Структурная химия углерода и углей, «Наука», М., 1969, 67.
78. T. Noda, M. Inagaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 1534 (1964).
79. K. Furukawa, *Nippon Kessho Gakkaishi*, **6**, 101 (1964).
80. T. Noda, M. Inagaki, см.⁴⁵, Sess. III, 93.
81. S. Kakinoki, *Acta Cryst.*, **18**, 578 (1965).
82. T. Noda, H. Cato, *Carbon*, **3**, 289 (1965).
83. T. Noda, Там же, **6**, 125 (1968).
84. W. C. Chard, R. D. Reiswig, L. S. Lewinson, T. D. Baker, Там же, **6**, 950 (1968).
85. J. C. Lewis, B. Redfern, F. C. Cowland, *Solid State Electronics*, **6**, 251 (1963).
86. Разработка стекловидного углеродистого материала фирмой «Плесси», Перев. ВИНТИ 50998/5 из журн. *Metallurgica*, **67**, 208 (1963).
87. J. Yamada, *Engng. Mater.*, **11**, 101 (1963). РЖМашиностр. материалы, **1963**, 12.48.60.
88. M. K. Halpin, G. M. Jenkins, *Proc. Royal. Soc.*, **313A**, 421 (1969).
89. F. Pernot, C. Kojima, *Verres et refract.*, **20**, 343 (1966). РЖХим, **1967**, 17М55.
90. J. C. Lewis, см.⁹, 282.
91. L. C. Blackman, *Carbon*, **5**, 196 (1967).
92. Франц. пат., 1466386 (1967).
93. H. E. Zittel, F. J. Miller, *Analyt. Chem.*, **37**, 200 (1965).
94. K. Swabe, H. J. Gens, *Chem. Technik*, **19**, 309 (1967).
95. *Tokai Technol. J.*, **22**, 41 (1962); РЖХим., **1964**, 10М20.
96. Франц. пат. 1475809 (1966); РЖХим., **1968**, 19М54П.
97. Англ. пат. 1058683 (1967).