

УДК 546.26—162

## ПИРОГРАФИТ

## ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

*А. С. Фиалков, А. И. Бавер, Н. М. Сидоров, М. И. Чайкун,  
и С. М. Рабинович*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	132
II. Краткая характеристика методов получения пирографита . . . . .	133
III. Физико-химические процессы, протекающие при получении пиролизного графита . . . . .	134
IV. Структура пирографита . . . . .	138
V. Свойства пирографита . . . . .	143
1. Плотность . . . . .	143
2. Твердость . . . . .	144
3. Линейное термическое расширение . . . . .	144
4. Механические характеристики . . . . .	145
5. Теплопроводность . . . . .	146
6. Электрофизические характеристики . . . . .	147
VI. Применение пирографита . . . . .	150

## I. ВВЕДЕНИЕ

Пиролитический графит — продукт пиролиза углеводородов на нагретых до 1000—2500° поверхностях — привлекает в последние годы самое пристальное внимание исследователей, технологов и конструкторов, работающих в различных областях науки и техники. Это определяется рядом совершенно уникальных свойств, которыми обладает

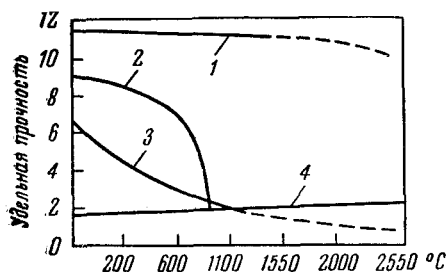


Рис. 1. Зависимость удельной прочности (отношения прочности к удельному весу) пирографита и некоторых других материалов от температуры: 1 — пирографит в направлении оси а; 2 — нержавеющая сталь 3 — вольфрам; 4 — графит

пирографит. Его прочность при температурах выше 2500° превышает прочность всех известных материалов. Он отличается самым высоким отношением прочности к удельному весу (рис. 1). Чрезвычайно характерно для пирографита резко выраженная анизотропия тепловых и электрических свойств, причем его теплопроводность в направлении, перпендикулярном плоскости отложения, очень низка.

Благодаря особенностям получения пирографит представляет собой практически беспористый материал.

Большой практический интерес пирографит вызывает также в связи с тем, что он является одним из исходных элементов для получения других пиролитических материалов — пирометаллов, пирокарбидов, пирокарбонитросоединений и т. д. Очевидно, что результаты исследования процессов получения, структуры и свойств пирографита в значительной мере могут быть использованы и для характеристики этих типов пиролитических материалов. Особенно это относится к разнообразным пирокарбидам и пирокарбонитридам, роль которых в ближайшем будущем, по-видимому, резко возрастет.

Исследование структуры и свойств пирографита в зависимости от условий его формирования представляет также и чисто научный интерес. Как известно, монокристаллы графита, достаточные по своей величине для исследования его физических и химических свойств, до сих пор не получены. Обычно при исследовании свойств графита имеют дело с поликристаллическими двух- и многокомпонентными материалами, изготовляемыми из углеграфитовых частиц и связующих веществ по технологии, сходной с керамической. Свойства образцов таких материалов зависят от ряда посторонних факторов — дисперсности частиц, сложных контактных явлений, колеблющейся пористости и др.

Свойства пирографита, получаемого без связующего, изменяются только в связи с чисто структурными перестройками. Поэтому пирографит как объект исследования имеет большие преимущества, особенно при изучении электрофизических свойств углеграфитовых материалов.

## II. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПИРОГРАФИТА

Пиролитический углерод может быть получен двумя путями:

1. Карбонизацией, т. е. пиролитическим разложением углеводородсодержащих материалов в конденсированной фазе.

2. Осаждением углерода, т. е. гомогенным или гетерогенным разложением углеводородных газов и паров.

Кроме того, по температуре получения пирографиты можно разделить на низкотемпературные (полученные при  $800-1100^\circ$ ) и высокотемпературные (полученные при температурах выше  $2000^\circ$ ). Низкотемпературный пирографит может быть получен как путем осаждения, так и методами карбонизации, высокотемпературный обычно получают только осаждением.

При получении пирографита методом осаждения<sup>1,2</sup> углеводороды подают к нагретым поверхностям или потоком газа-носителя при атмосферном давлении или за счет диффузии в вакуумированном объеме паров жидких углеводородов или углеводородных газов. В качестве газов-носителей применяют инертные газы (азот, аргон, гелий).

Имеется много сообщений о добавлении в состав реакционной смеси различных количеств водорода<sup>3-14</sup> с целью уменьшения скорости пиролиза.

Нагрев твердой, обычно углеграфитовой подложки, на которой происходит отложение, осуществляют как индукционным, так и прямым или косвенным нагревом в печах сопротивления. Весьма существенную роль при этом играет поддержание в процессе осаждения постоянной температуры. Описано несколько схем получения пирографита в вакууме<sup>6-8, 15</sup>. Они отличаются друг от друга различной глубиной вакуумирования в пределах от  $10^{-16-8}$  до  $10^{-7}$  мм рт. ст.<sup>15</sup>

### III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПИРОЛИЗНОГО ГРАФИТА

Процессы глубокого термического разложения углеводов изучали многие авторы<sup>1-2, 7-8, 11-61</sup>. Одна из первых работ по механизму термического разложения углеводов была опубликована еще Бертло в 1866 г.<sup>41</sup>.

Существует несколько воззрений на механизм высокотемпературного пиролиза углеводов.

По мнению Теснера с сотрудниками<sup>20, 22-35</sup>, а также ряда зарубежных авторов<sup>12-14, 21</sup>, разложение углеводов на поверхностях, нагретых до высоких температур, осуществляется прямым распадом молекул углеводорода на углерод и водород. Правда, Уилер<sup>13</sup> считает, что разложение проходит через адсорбцию молекулы углеводорода на поверхности и последующую ее дегидрогенизацию.

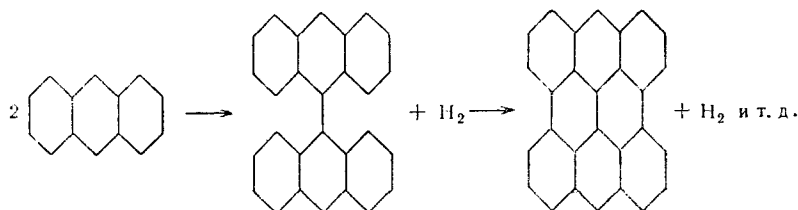
При низких концентрациях имеет место чисто гетерогенная реакция образования пиролизного графита (взаимодействия в газовой фазе отсутствуют). По данным Теснера и Рафалькес<sup>25, 29</sup>, скорость образования пиролитической пленки при 800—1000° прямо пропорциональна концентрации углерода, т. е. реакция имеет первый порядок по углеводороду. С повышением концентрации возрастает число взаимодействий в газовой фазе, и при определенной критической концентрации, называемой Теснером<sup>29</sup> «пороговой», реакции в объеме начинают идти настолько глубоко, что образуется высокодисперсный углерод — сажа. Однако одновременно с образованием сажи в реакционном объеме продолжает происходить образование углерода на поверхности.

По мнению Теснера и его сотрудников<sup>20, 22-26, 29</sup>, торможение реакций пиролиза водородом связано с активированной сорбцией последнего на поверхности или с возникновением стефановского потока водорода от поверхности<sup>31</sup>. По мнению других исследователей<sup>12-14, 21</sup>, влияние водорода объясняется сдвигом равновесия в сторону исходных продуктов.

Согласно другому предположению о механизме образования пироуглерода, во время пиролиза углеводов происходит их дегидрогенизация с образованием сложных полимерных ароматических соединений, превращающихся в конце концов в твердые частицы. По этой гипотезе пироуглерод представляет собой агрегат полимеризованных углеводов с чрезвычайно высокой температурой плавления<sup>1, 8, 9, 17, 38, 39, 51</sup>. Эта гипотеза довольно просто описывает пиролиз ароматических соединений. Кинни и др.<sup>1, 38, 39</sup>, исследуя пиролиз бензола и некоторых его производных, нашли, что с утяжелением ароматических соединений выход пироуглерода растет и что при этом разрыва ароматических колец не происходит, поскольку в отходящих газах низкомолекулярные ацетиленовые углеводороды не были обнаружены даже при использовании в качестве газа-носителя водорода, который должен был способствовать их образованию. Не были также обнаружены газы, обычно сопутствующие ацетилену (например, этилен)<sup>1</sup>.

Отмеченные выше особенности пиролиза ароматических соединений подтверждаются данными Руденко<sup>2</sup>, показывающими отсутствие в газе, образующемся при пиролизе бензола, продуктов распада бензольного ядра. Исследуя пиролиз антрацена, Кинни, Нунн и Уокер<sup>39</sup> помимо твердого углерода получили смолистые продукты. Анализ смолы методом хроматографии позволил обнаружить в ней продукты конденсации антрацена — 9, 10-дифенилантрацен, 1,2,5,6-добензантрацен.

Была выделена фракция, спектр поглощения которой в ультрафиолетовой области идентичен 9,9'-биантрилу. Очевидно, при пиролизе протекает многократная дегидроконденсация, аналогичная процессу, наблюдающемуся при коксовании нефтепродуктов<sup>52</sup>:



Наличие дифенилантрацена связано с присутствием избытка водорода, который приводит к частичному разрыву ароматических колец. Реакция идет на поверхности, что связано с сорбцией углеводородов и их дегидрированием и образованием высококонденсированных продуктов, диффузия которых в газовую фазу маловероятна. По этой концепции водород уменьшает выход углерода вследствие гидрогенизации.

С этой точкой зрения согласуется тот факт, что действие водорода проявляется более резко при пиролизе углеводородов неароматического типа<sup>22</sup>, поскольку в этом случае водорода выделяется больше.

Гриздаль и Пфистер<sup>17, 50</sup> предлагают аналогичный механизм процесса, но, по их мнению, конденсация ароматических циклов идет в газовой фазе с последующим отложением высокополимеров на поверхности. Основным доказательством в пользу подобного механизма является то, что поверхность пирографита в ряде случаев представляет собой совокупность сферических образований, напоминающих по виду капли. Однако никаких серьезных доказательств в защиту своей точки зрения авторы не приводят. Попытки Конроя и других<sup>38</sup> обнаружить в газовой фазе присутствие высококонденсированных ароматических углеводородов не увенчались успехом.

Другие исследователи<sup>15, 40-49, 51, 53, 58, 60</sup> отмечают, что пиролиз углеводородов происходит по радикальному механизму. В связи с этим, реакция пиролиза характеризуется так называемым «пристенным эффектом», т. е. рекомбинацией радикалов на стенках реакционной камеры или других поверхностях, помещенных в реакционной зоне.

Наряду с рекомбинацией на стенках (обрыв цепей), реакции между радикалами протекают в реакционном объеме; эти реакции приводят к образованию целой гаммы более сложных углеводородов.

Хэг и Уилер<sup>44</sup> считают, что первым актом при разложении метана является образование водорода и метильного радикала.

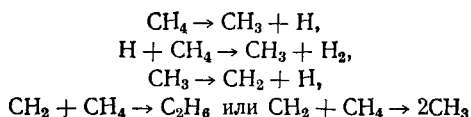
Бон и Коуард<sup>11</sup>, а также Фишер<sup>36, 45</sup> считают, что первой ступенью при разложении метана является образование радикалов  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}$ .

Райс, Джонсон и Иверинг<sup>46</sup> показали, что газообразные углеводороды, в частности бутан и пропан, пропускаемые при давлении 10 мм рт. ст. через кварцевую трубку при 800—1000°, уничтожают зеркало Pb, Zn и Sn на расстоянии 30—40 мм от реакционной зоны. Это является указанием на наличие свободных радикалов.

Райс и Дули<sup>47</sup> показали, что при пиролизе этана основной реакцией является расщепление на радикалы, а не отщепление молекулярного водорода, как это было принято рядом исследователей.

Полтораки и Воеводский<sup>58</sup> для доказательства радикального механизма пиролиза пропана применили принцип дейтерирования, который основан на том, что дейтерий легко обменивается с водородом свободных радикалов. С этой целью пиролиз пропана проводили в присутствии дейтерия. В углеводородных продуктах реакции при этом был обнаружен дейтерий, количество которого не зависело от времени реакции.

Шантарович и Павлов<sup>60</sup> исследовали кинетику термического крекинга метана на поверхности фарфора и сажи. Вид кинетических кривых, снятых при проведении крекинга на саже, показывает, что реакция имеет самоускоряющийся характер. Ускорение является следствием развития цепного процесса. Авторы приходят к выводу, что распад метана происходит по следующей схеме:



Замедляющее действие водорода, по-видимому, связано с обрывом цепей водородом и сдвигом реакции в сторону исходных продуктов. Критическое рассмотрение предлагаемых механизмов позволяет сделать следующие замечания.

Механизм прямого разложения не имеет достаточных экспериментальных подтверждений. Авторы лишь приводят значения энергии активации, которые по порядку величины отвечают энергии связи С—Н. При помощи этого механизма нельзя объяснить образование углерода из ароматических углеводородов.

Механизм многократной дегидрогенизации более реален. Он имеет серьезные экспериментальные подтверждения. Действие водорода, снижающее скорость образования пиролитического графита, является также косвенным доказательством дегидрогенизационной схемы формирования углеродной пленки. Вместе с тем, на основании исследований Стеллинга, Фрези и Андерсона<sup>40, 42</sup> этот механизм нельзя рассматривать только как конденсационный. Очевидно, он протекает в сочетании с радикальной полимеризацией.

Радикальный механизм образования пиролитического графита представляется нам наиболее вероятным, ибо он имеет совершенно четкие экспериментальные доказательства. В связи с этим процесс образования пиролитического графита можно описать следующим образом.

Попавшая в зону высоких температур, молекула углеводорода расщепляется на радикалы. При этом, в случае ароматических углеводородов, расщепление молекул происходит по связям С—Н, в случае же алифатических углеводородов вначале преимущественно расщепляются связи С—С<sup>61</sup>. Выделяющиеся при расщеплении молекул атомы водорода реагируют с раскаленной углеродной поверхностью и при этом образуются низкомолекулярные углеводороды и их радикалы —  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}$  и  $\text{C}\equiv\text{C}$ . Последние создают на углеродной поверхности активные центры, способные к взаимодействию с вновь образующимися радикалами. Этому акту предшествует глубокая дегидрогенизация и укрупнение радикалов, вступающих в реакцию из парогазовой фазы.

Таким образом, сразу во многих местах происходит ряд локальных актов взаимодействия. Образующаяся пленка пиролизного графита

полностью повторяет рельеф осадительной поверхности. Это свидетельствует об отсутствии перемещения углеродных атомов по поверхности при высоких температурах.

Находясь на раскаленной поверхности, обладающей повышенной по сравнению с окружающей ее газовой средой энергией, углеводородные остатки отщепляют водород и взаимодействуют с соседними остатками, образуя кристаллическую решетку.

Поскольку при высоких температурах наибольшей термодинамической устойчивостью обладают ароматические структуры, на поверхности протекает процесс циклизации, и образуется графитоподобная пространственная сетка. Расстояние между графитоподобными плоскостями и развитие их трехмерной упорядоченности зависит от температуры отложения. При низких концентрациях углеводородов как при атмосферном давлении, так и в вакууме при температурах порядка 2000°, основные процессы протекают на поверхности. При температурах более 2800° в вакууме упругость пара над углеродной поверхностью настолько высока<sup>62</sup>, что радикалы не могут подойти к поверхности, и разложение углеводородов идет в газовой фазе.

При пониженных температурах (~1100°) энергия поверхности гораздо меньше, поэтому радикалы могут проникать внутрь пор углеродистого материала и разлагаться там. На этом основано объемное уплотнение углеграфитовых изделий для придания им высокой прочности, твердости и малой газопроницаемости<sup>19, 20</sup>. Этот процесс следует вести при малых концентрациях, так как увеличение концентрации может привести к тому, что быстро закроются устья пор и углеводород не проникнет внутрь материала.

Одновременно с разложением на поверхности, происходят реакции в объеме, приводящие к образованию дифенила, ацетилена, водорода и др.<sup>43</sup>. Скорость реакции определяется как концентрацией подвергаемых пиролизу паров, так и температурой, продолжительностью процесса и физико-химическими свойствами поверхности.

Влияние температуры и парциального давления газа на скорость роста углеродной пленки исследовали Мэрфи и Кинни<sup>54</sup>. Для указанной цели ими было использовано логарифмическое уравнение Чена и других<sup>63</sup>, описывающее зависимость скорости роста углеродной пленки от упомянутых факторов.

$$\log \left( \frac{m}{\rho L} \right) = \log \left[ \frac{\pi D}{\rho L} \delta K \frac{k}{h} \left( \exp \frac{\Delta S^*}{R} \right) \right] - 0,4343 \frac{\Delta H^*}{RT},$$

где:  $m$  — скорость роста электрспроводности,  $\rho$  — парциальное давление углеводорода,  $D$  — диаметр пленки пирографита,  $\rho$  — удельное электрическое сопротивление пленки,  $L$  — длина пленки пирографита,  $\delta$  — толщина монокристаллического слоя углерода в пленке пирографита,  $K$  — константа скорости нарастания монокристаллического слоя,  $k$  — константа Больцмана,  $h$  — константа Планка,  $\Delta S^*$  — энтропия активации в стандартных условиях,  $\Delta H^*$  — энергия активации в стандартных условиях,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура.

Экспериментально полученные при пиролизе бензола, толуола и метана зависимости константы скорости реакций от  $1/T$  показаны на рис. 2. Из представленной на рис. 2 прямой видно, что при температурах ниже 860° скорость реакции весьма мала, а выше 940° становится очень большой.

Аналогичные кинетические прямые были получены Марьясиным и Теснером<sup>23, 24</sup> при исследовании кинетики отложения пирографито-

вых пленок при пиролизе метана в интервале температур 1400—1700°. Это свидетельствует о высоком температурном коэффициенте скорости реакции пиролиза. В интервале температур 1600—1800° этот коэффициент, по-видимому, выше температурного коэффициента снижения энергии активации упорядочения структуры пленки пирографита, что обуславливает описанное ниже явление разупорядочения структуры и, как следствие, падение плотности пирографита в этом температурном интервале.

Особо следует рассмотреть влияние поверхности на процесс получения пиролизного графита.

Кобозев<sup>56</sup> при изучении процесса крекинга метана до ацетилена, исследовал возможное каталитическое действие поверхности на процесс пиролиза метана до углерода. Он нашел, что выход углерода на стенках реакционного сосуда увеличивается в 50—100 раз в тех случаях, когда они изготавливаются из кварца или фарфора. На типично каталитический вид реакции указывает и тот факт, что при поисках каталитических ядов для реакции пиролиза метана до углерода было обнаружено весьма своеобразное действие некоторых из них на ход реакции в зависимости от вида поверхности.

Беневоленская и Кельцев<sup>59</sup> указывают, что наибольшая степень разложения крекируемых углеводородов наблюдается на поверхности из активного глинозема. При 1300° содержание водорода в отходящих газах достигало 96—97%.

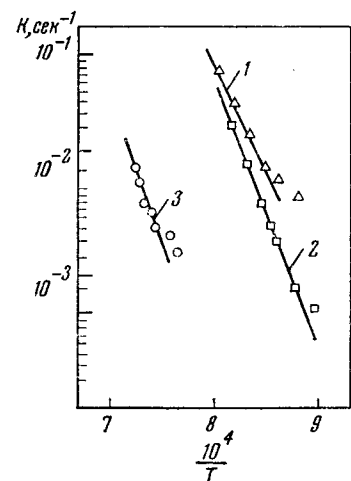


Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции ( $K$ ) пиролиза бензола, толуола и метана от температуры по данным Мэрфи и Кинни<sup>54</sup>: 1 — толуол; 2 — бензол; 3 — метан

Кинни и Дель Белл<sup>1</sup> исследовали пиролиз ароматических углеводородов от бензола до хризена на различных поверхностях. Было найдено, в частности, что скорость пиролиза, например антрацена до углерода, возрастает при увеличении количества загружаемого кокса, что указывает на гетерогенно-каталитический характер реакции. Эта реакция ускоряется также кремнием, муллитом и кварцем, причем кварц оказывает значительно меньшее влияние.

По данным Хольдемана и Ботти<sup>55</sup>, наиболее активно катализируют процессы образования пиролизного углерода тяжелые металлы. По мнению авторов, крекинг метана до углерода в интервале температур до 1000—1200° является чисто поверхностным каталитическим процессом. Роль катализаторов играют здесь либо углерод в адсорбированной его форме, либо поверхность подложек, изменяемая в результате восстановительного действия углеводородных радикалов и водорода при этих температурах.

#### IV. СТРУКТУРА ПИРОГРАФИТА

Те замечательные свойства, которые присущи пирографиту в большой степени связаны с его структурой. В особенности это относится к его резко выраженной анизотропии.

Как известно<sup>64</sup>, общим для различных видов углеграфитовых веществ является высокополимеризованное состояние углеродных ато-

мов, которые находятся в гексагональных плоскостях различных размеров и по-разному ориентированных в пространстве.

В наиболее упорядоченном состоянии у графитового монокристалла гексагональные плоскости углеродных атомов расположены в порядке АВАВ. Расстояние между атомами в шестичленных циклах равно 1,42А, а между симметрично расположенными плоскостями — 6,71А. В гексагональной графитовой решетке 3  $\sigma$ -электрона образуют прочные ковалентные связи с тремя соседями по плоскости, а четвертый электрон образует слабую  $\pi$ -связь с атомом углерода соседней плоскости. Прямым следствием этого и является высокая анизотропия свойств в двух взаимноперпендикулярных направлениях.

Другой предельный случай — полностью неупорядоченное состояние соответствует статически неопределенному расположению отдельных углеродных плоскостей в объеме вещества и связям между ними через гетероатомы, функциональные группы и линейно полимеризованный углерод.

Однако это предельный случай. На самом же деле, в наиболее неупорядоченном состоянии углеродистые вещества состоят из организованных в параллельные, ориентированные относительно нормали к ним, пачки из гексагональных плоскостей с размером по высоте порядка 25А и по диаметру порядка 35А. Кристаллиты связаны между собой нескомпенсированными валентностями угловых атомов, а также упомянутым линейно полимеризованным углеродом, гетероатомам... и др.

Между этими двумя крайними случаями располагается область переходных структур<sup>65</sup>. Отличительной особенностью последних является то, что размеры кристаллитов в направлении оси  $a$  составляют от 50 до нескольких сот ангстрем при сохранении лишь двухмерного упорядочения. Под последним понимается наличие полной ориентации лишь относительно нормали к ним.

Пирографит является типичным представителем класса поликристаллических переходных структур. Однако он резко выделяется своей высокой степенью предпочтительной кристаллической ориентации, наблюдаемой в агрегатах кристаллитов. Об этом свидетельствует электронно-дифракционная картина, показанная на рис. 3 (см. вклейку) и весьма четко выражающая гексагональную симметрию полученных

ТАБЛИЦА 1

## Результаты рентгеноструктурного анализа пирографита

Образец	Межслоевое расстояние $d_{00}$ А	Размеры кристаллитов по оси $a$ , $L_a$ , А	Степень графитации по <sup>71</sup>
Образец получен в индукционной вакуумной печи при 2300° <sup>88</sup>	3,38	300	0,57
Образец получен в индукционной вакуумной печи при 2400° <sup>88</sup>	3,35	600	1,0
Образец получен в вакуумной печи сопротивления при 2100° <sup>88</sup>	3,42	235	0,07
Образец получен в вакуумной печи сопротивления при 2500° <sup>88</sup>	3,37	—	0,78



рефлексов. По данным рентгеноструктурных исследований<sup>66, 67</sup>, отдельные кристаллиты имеют хорошо выраженную текстуру плоскостей (002) параллельно поверхности отложения (табл. 1).

Наблюдаемая кристаллографическая картина находится в хорошем соответствии с полученными Фиалковым и сотрудниками<sup>68</sup> результатами рентгеноструктурного исследования аморфизированных натуральных графитов.

Рентгеноструктурные исследования показывают также<sup>8, 67, 69</sup>, что с увеличением температуры отложения ориентация гексагональных плоскостей относительно поверхности осаждения повышается. Предпочтительная ориентация пирографита в

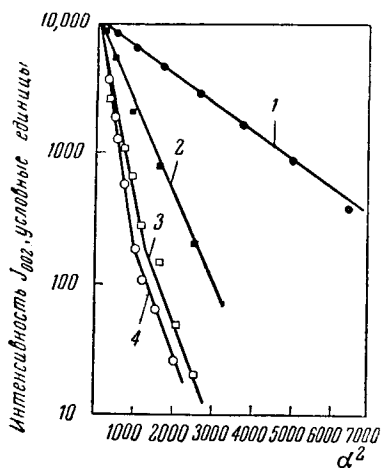


Рис. 4. Зависимость интенсивности  $I_{002}$  от угла наклона падающего рентгеновского луча по данным Брэгга и Пеккера<sup>70</sup> для различных образцов пирографита: пирографит осажденный: 1 — при 1950°, 2 — при 2100°, 3 — при 2100° и затем обработанный в течение 5 минут при 3000°; 4 — обработанный в течение 25 минут при 3000°

ных рис. 4, сводится к тому, что распределение ориентации плоскостей (002) кристаллитов в образцах пирографита подчиняется закону Гаусса. Он может быть выражен в форме:

$$I(\alpha) = I_0 \exp(\alpha^2/2\sigma^2),$$

где  $\sigma$  — варианта распределения.

С ростом температуры и после высокотемпературной обработки  $\sigma$  падает. Хорошим методом оценки структурной анизотропии является определение диамагнитной восприимчивости пирографитовой пленки в упомянутых выше направлениях<sup>10</sup>.

В табл. 2 приведены данные о степени предпочтительной ориентации в зависимости от температуры отложения и метода нагрева. Как видно из табл. 2, отношение  $n_{\max}/n_{\min}$  изменяется от 5 при 1700° до, примерно, 4000 при 2500°.

Предпочтительная ориентация пирографита в зависимости от температуры его осаждения рентгенографически оценивается<sup>67</sup> по интенсивности рефлексов (002), получаемых при расположении поверхности отложения под меняющимися углами к падающему лучу. Степень предпочтительной ориентации оценивалась<sup>67</sup> как отношение  $n_{\max}$  к  $n_{\min}$  — относительной интенсивности, получаемой при расположении поверхности отложения перпендикулярно и параллельно падающему рентгеновскому лучу.

Брегг и Пеккер<sup>70</sup> на основании измерений интегральной интенсивности линии (002) построили графическую зависимость этого показателя, выраженного в условных единицах, от угла наклона образца ( $\alpha$ ) к падающему лучу. Было установлено (рис. 4), что с изменением  $\alpha$  интенсивность линии (002) у образцов, отложенных при 1950° (1) и 2100° (2) изменяется линейно. Их нагрев с различным временем выдержки при 3000° (кривые 3 и 4) обуславливает некоторые отклонения от линейности. Однако общий вывод, который можно сделать из дан-

ТАБЛИЦА 2

Изменение степени предпочтительной ориентации в зависимости от температуры и метода нагрева поверхности отложения

Температура отложения, °С	Метод нагрева	Последующая гермообработка	Предпочтительная ориентация		Ссылки на литературу
			$\frac{n_{\text{макс}}}{n_{\text{мин}}}$	$\chi_{\perp}/\chi_{\parallel}$	
1	2	3	4	5	6
2100	в печи сопротивления (при атмосферном давлении)	без обработки	—	8	10
2100	в печи сопротивления (при атмосферном давлении)	без обработки	—	11	10
2100	в печи сопротивления (при атмосферном давлении)	нагрев до 2900°	—	16	10
2300	в печи сопротивления (при атмосферном давлении)	нагрев до 2900°	—	17	10
2100	в печи сопротивления (при атмосферном давлении)	нагрев до 3400°	—	24	10
2300	в печи сопротивления (при атмосферном давлении)	нагрев до 3400°	—	40	10
1700	индукционный (в вакууме)	без обработки	5	—	88
1700	индукционный (в вакууме)	3 часа при 2500°	5	—	88
2400	индукционный (в вакууме)	без обработки	2000	—	88
2100	в печи сопротивления (в вакууме)	без обработки	2000	—	88
2500	в печи сопротивления (в вакууме)	без обработки	4000	—	88

Весьма существенные изменения в анизотропии по данным магнитных измерений наблюдаются после дополнительного нагрева образцов, полученных при 2100—2300°, до 3400°.

При температурах 2200—2300° и выше развивается трехмерное упорядочение пирографита. Переходу в это состояние предшествует неуклонно идущий с температурой рост размеров кристаллитов (высота  $L_c$  и диаметр  $L_d$ ) и снижение межслоевого расстояния (табл. 1). Указанный переход выражается в появлении и развитии рентгеноструктурного рефлекса (112), оцениваемого через увеличение отношения интенсивностей линий  $\frac{I_{112}}{I_{110}}$ .

Другими количественными оценками развивающегося трехмерного упорядочения является резкое увеличение электрической и тепловой анизотропии. Учитывая, что в неупорядоченном состоянии межслоевое расстояние оценивается в 3,42 Å, а у монокристалла в 3,355 Å, Касаточкин и Каверов<sup>71</sup> предложили следующий показатель  $\gamma$  оценки степени графитации:

$$\gamma = \frac{3,425 - C_0/2}{3,425 - 3,355} = \frac{3,425 - C_0/2}{0,065},$$

где  $C_0/2$  — определяемое межслоевое расстояние у исследуемого образца.

На рис. 5 показано изменение показателей трехмерного упорядочения пирографита с ростом температуры отложения. На рис. 5 видно, что при использовании индукционного нагрева (кривая 1) удается получить в интервале температур 1700—2400° изменение величины от 0 до 1.

Показанные изменения характерны для всех видов хорошо (гемогенно, по терминологии Франклин<sup>72</sup>) графитирующихся углеграфитовых материалов. Использование для нагрева метода пропускания тока через образец (см. кривую 2 на рис. 5), на котором производится

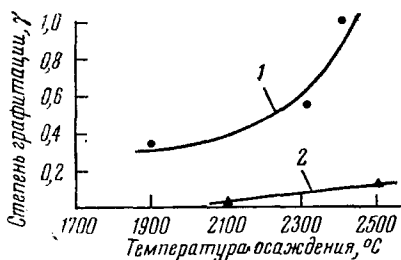


Рис. 5. Зависимость показателей трехмерного упорядочения структуры пирографита от температуры отложения и метода нагрева: 1 — нагрев в индукционной печи; 2 — нагрев в печи сопротивления

отложение, снижает показатель степени графитации. Основной причиной указанных отличий является, по-видимому, развивающаяся теплоизоляция из слоя пирографита на нагревателе, которая снижает температуру отложения по мере удаления от поверхности нагревателя.

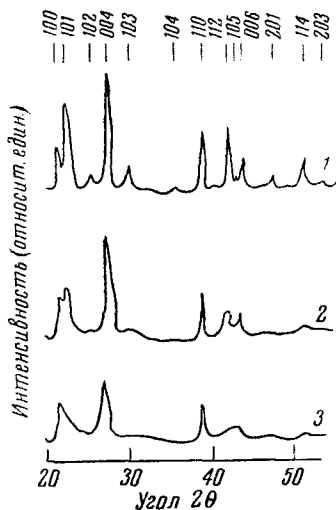


Рис. 6. Фотометрические кривые, полученные при рентгеноструктурном анализе пирографита, снятые на различных расстояниях от базисной поверхности осаждения, по данным<sup>69</sup>: 1 — расстояние от базисной поверхности осаждения 0,33 мм; 2 — расстояние от базисной поверхности осаждения 0,49 мм; 3 — расстояние от базисной поверхности осаждения 0,59 мм

Блекман и Уббелодэ<sup>69</sup> приводят фотометрические кривые, полученные при рентгеноструктурном анализе отдельных образцов пирографита различной толщины. Как видно из рис. 6, с увеличением толщины отложения уменьшается интенсивность и растет ширина линий ( $hol$ ), ( $hkl$ ), ( $ool$ ), что свидетельствует о снижении степени трехмерного упорядочения по мере удаления от исходной поверхности отложения.

Весьма четкие различия в характере формирующейся структуры прослеживаются при рассмотрении данных рентгеноструктурных исследований пирографитовых отложений, полученных Коллигеном и Галассо<sup>37</sup>.

Авторы цитируемой работы установили, что структура пирографита зависит не только от температуры. Так, ими было показано, что линии ( $hkl$ ) у образцов, полученных при 1900° в печи с индукционным

нагревом, выражены более резко, чем у образцов, полученных в печи сопротивления при 2200 и 2300°. В связи с этим справедливо указывается на то, что температура отложения не является единственным и достаточным условием формирования структуры пирографита. Кроме температуры и наряду с методом нагрева определенное влияние на структуру должны оказать состав и давление газовой фазы, скорость течения газового потока и др.

На рис. 7 (см. вклейку) показана типичная микроструктура пирографита. Она представляет собой столбчатые образования конусной формы. Как установлено рентгенографически, гексагональные углеродные плоскости предпочтительно ориентированы перпендикулярно конусным образованиям, имеющим размеры порядка нескольких микрон. С ростом температуры отложения наблюдается диспергирование столбчатых образований<sup>9, 73, 120</sup>.

Термопластическая обработка при 2750° вызывает преобразование линии (10) в линии (100) и (101). Таким образом, с ростом пластической деформации степень трехмерного упорядочения, определяемого через рост интенсивности линий (101), увеличивается<sup>74</sup>. Электронно-микроскопические исследования пирографита показывают, что он представляет собой полигональные образования с их очень тонкой внутренней структурой<sup>75</sup>.

Выполненное авторами исследование пирографитовых препаратов под электронным микроскопом<sup>120</sup> позволило обнаружить субзерна с диаметром менее 0,1  $\mu$  (рис. 8, см. вклейку). Это хорошо согласуется с литературными данными<sup>75, 76</sup>.

## V. СВОЙСТВА ПИРОГРАФИТА

### 1. Плотность

Одной из основных характеристик поликристаллических углеродных материалов является величина их объемного веса. Весьма показателен этот критерий и для пиролизованного графита.

Изменение плотности в зависимости от температуры отложения было описано Брауном и другими<sup>7, 8, 73, 77</sup>.

На приведенной на рис. 9 кривой изменения плотности в зависимости от температуры осаждения нами выделены следующие интервалы: 1) 1000—1400°; 2) 1400—1700°; 3) 1700—2000°; 4) 2000—2500°.

Можно предположить, что двумя основными факторами, определяющими плотность осажденного пиролизованного графита, являются: 1) подвижность атомов углерода на поверхности осаждения (скорость перестройки кристаллитов); 2) величина углеводородного радикала, участвующего в разложении на поверхности.

В области температур 1000—1400° подвижность атомов углерода низка, малы размеры углеводородных радикалов, поэтому образующиеся осадки слабо ориентированы и имеют высокую плотность (2,0—2,1  $г/см^3$ ). В области температур 1400—1700° энергия активации процессов дегидрогенизации падает, а скорость формирования углеродных гексагональных плоскостей растет. Одновременно с этим резко возрастают размеры углеводородных радикалов. Все это в совокупности приводит к тому, что образующиеся осадки оказываются мало ориентированными и весьма неплотными (плотность падает до 1,29 при 1700°).

В области температур выше 1700° резко увеличивается подвижность гексагональных углеродных плоскостей и, несмотря на возмож-

ность увеличения размеров углеводородного радикала, образуются достаточно ориентированные осадки высокой плотности (плотность превышает  $2,22 \text{ г/см}^3$  и приближается к соответствующему значению у монокристалла  $2,26 \text{ г/см}^3$ )<sup>9</sup>.

Плотность и свойства осадков не зависят от природы углеводорода<sup>7, 8, 20, 73, 77</sup>.

Исследования газопроницаемости<sup>19, 73</sup> показали отсутствие открытой пористости. Последнее свидетельствует о том, что изменение объемного веса пирографита определяется исключительно упаковкой гексагональных слоев и состоящих из них кристаллитов.

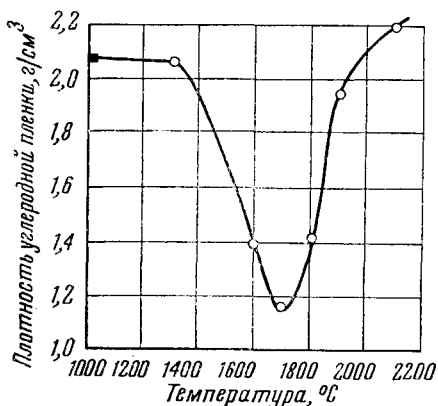


Рис. 9. Зависимость плотности пирографита от температуры по данным<sup>8</sup>

По данным Лозье и Мановского<sup>9</sup> у пирографита с плотностью  $2,2 \text{ г/см}^3$  (температура осаждения  $2000^\circ$ ) твердость в направлении отложения в 9—10 раз выше, чем у обычного поликристаллического графита. Последующая термическая обработка при  $3000^\circ$  приводит к падению твердости в направлении осаждения и перпендикулярном ему в 4—5 раз.

### 3. Линейное термическое расширение

По данным Пепписа<sup>78–81</sup>, коэффициент линейного термического расширения пирографита непосредственно связан с его кристаллографической анизотропией. На рис. 10 показаны изменения линейного термического расширения пирографитовых образцов в двух взаимноперпендикулярных направлениях в зависимости от температуры, метода получения и термообработки. Как видно из рис. 10, с ростом температуры стложения и в результате высокотемпературной термообработки линейное термическое расширение в двух рассматриваемых направлениях приближается к соответствующим значениям монокристалла<sup>9</sup>. Однако между собой их абсолютные величины, как видно из рис. 10, различаются весьма значительно. Это объясняется тем, что кроме кристаллографических показателей на линейное термическое расширение пирографита оказывают влияние микроструктура и развивающиеся в материале внутренние напряжения. Термообработка при  $3000^\circ$ , способствуя росту структурной анизотропии, снижает также внутренние напряжения в материале. Образцы, полученные при атмосферном давлении, в отличие от полученных в вакууме, не имеют в интервале температур  $0–700^\circ$  в направлении, параллельном поверхности отложения, отрицательного температурного коэффициента. Последнее свидетель-

### 2. Твердость

Твердость пирографита зависит от температуры осаждения, и по данным Теснера и Тимофеевой<sup>20</sup>, максимальна при температуре осаждения  $1000–1520^\circ$ . Последнее объясняется максимально неупорядоченным состоянием вещества, полученного при этих температурах, и наибольшим развитием при этом системы перекрестных связей.

Обнаружено, что твердость пирографита в направлении осаждения выше, чем в перпендикулярном.

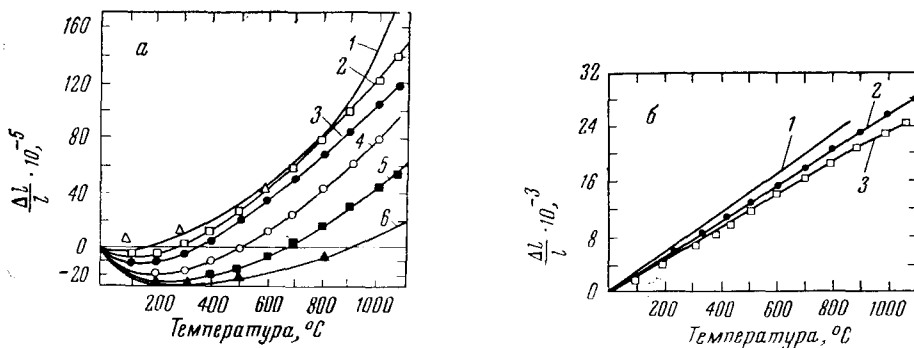


Рис. 10. Температурная зависимость линейного термического расширения пирографита и монокристаллов природного графита в двух взаимноперпендикулярных направлениях <sup>80</sup>: *a* — в направлении оси *a* у образцов: 1 — полученных при атмосферном давлении; 2 — крупнокристаллической структуры, полученных в вакууме и обработанных в течение 3 часов при 2700°; 3 — крупнокристаллической структуры, полученных в вакууме; 4 — мелкокристаллической структуры, полученных в вакууме; 5 — мелкокристаллической структуры, полученных в вакууме и обработанных в течение 3 часов при 2700°; 6 — монокристаллов природного графита; *b* — в направлении оси *c* у образцов: 1 — монокристаллов природного графита; 2 — исходного пирографита; 3 — пирографита, подвергнутого термообработке при 3000° в течение 1 часа

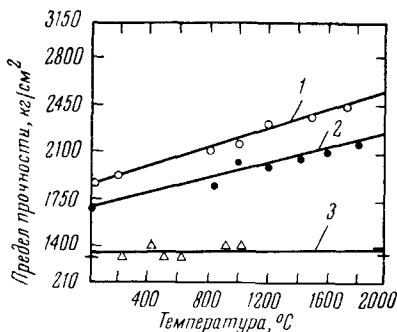
ствует о резко пониженной степени предпочтительной ориентации углеродных гексагональных слоев.

Резкое различие (более, чем на порядок) величины коэффициента линейного термического расширения в двух взаимно-перпендикулярных направлениях является причиной возникновения в пирографите при охлаждении значительных внутренних термических напряжений <sup>69</sup>.

#### 4. Механические характеристики <sup>4, 74, 78, 80-84</sup>

Отсутствие единой методики определения механических характеристик пирографита приводит к большому расхождению между данными, полученными различными авторами. В связи с этим приводимые ниже показатели могут быть рассмотрены лишь как ориентировочные.

Рис. 11. Температурная зависимость предела прочности пирографита при растяжении и изгибе: 1 — предел прочности при изгибе по данным <sup>80</sup>. Нагрузка приложена в направлении, параллельном оси *c*; 2 — предел прочности при изгибе. Нагрузка приложена в направлении, перпендикулярном оси *c*; 3 — предел прочности при растяжении по данным <sup>85</sup>



Прочность пирографита, также как и другие его свойства, имеет резко выраженную анизотропию. В направлении, параллельном поверхности отложения, она имеет максимальные значения.

*a*. Предел прочности при растяжении растет с повышением температуры (также как и у поликристаллических графитов). Пенпис <sup>80</sup> это

явление объясняет повышением при нагревании пирографита его пластических свойств. Однако более вероятно, что повышение прочности пирографита с температурой связано с тем, что при нагревании снижаются внутренние напряжения, залечиваются микротрещины, увеличиваются контактные поверхности образца.

Температурный коэффициент предела прочности при растяжении зависит от температуры отложения (рис. 11) и, в меньшей степени, от размера конусных фрагментов.

С уменьшением размеров зерен снижается вероятность возникновения внутренних напряжений, чем и обуславливается повышенная прочность этих материалов.

Одним из наиболее важных отличий пиролизованного графита от обычных поликристаллических углеграфитовых материалов является монотонное увеличение их прочности вплоть до температур, превышающих  $3000^{\circ}\text{C}$ .

б. Предел прочности при изгибе увеличивается с уменьшением размеров конусных образований, что объясняется упомянутым выше снижением вероятности формирования трещин. С ростом температуры испытания также наблюдается некоторый рост этого показателя (рис. 11).

в. Относительное удлинение возрастает от 0,1% при комнатной температуре до 24 и 59,2% при  $2500$  и  $2750^{\circ}$  соответственно<sup>74</sup>. При  $1650^{\circ}$  относительное удлинение пирографита выше, чем у всех других видов синтетических графитов.

### 5. Теплопроводность<sup>8-9, 69, 71, 73, 74, 80-82, 84, 86, 87</sup>

Из приведенных в табл. 3 данных видно, что коэффициент анизотропии при  $300^{\circ}\text{K}$  может изменяться в зависимости от условий получения пирографита от 50 до 100<sup>87</sup>. В направлении, параллельном по-

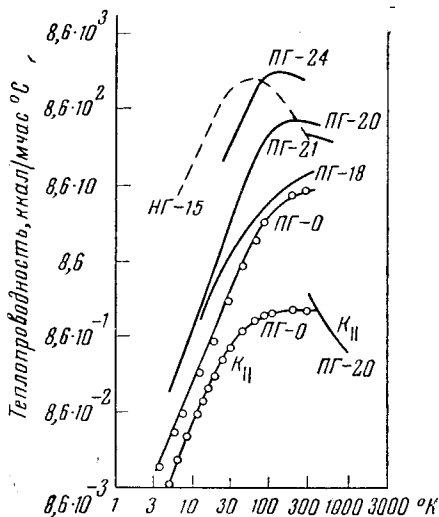


Рис. 12. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности различных образцов пирографита (ПГ) и натурального графита (НГ) в направлении, перпендикулярном оси  $c$  по<sup>87</sup>. Величины  $K_{||}$  (параллельно оси  $c$ ) приведены только для двух образцов: НГ-15 — канадский натуральный графит; ПГ-24 — пирографит фирмы Нэшнл Карбон; ПГ-21 — пирографит фирмы Ройал Эйкрафт Эстаблишмент; ПГ-20 — пирографит фирмы Рэйтон; ПГ-18 — пирографит фирмы Нэшнл Карбон; ПГ-0 — пирографит фирмы Дженерал электрик

верхности отложения, коэффициент теплопроводности достигает значения  $320 \text{ ккал/м} \cdot \text{час} \cdot ^{\circ}\text{C}$ , т. е. превышает коэффициент теплопроводности меди, а в перпендикулярном направлении составляет величину порядка  $1-3 \text{ ккал/м} \cdot \text{час} \cdot ^{\circ}\text{C}$ , что соответствует этому показателю для лучших высокотемпературных теплоизоляционных материалов.

ТАБЛИЦА 3

## Коэффициенты теплопроводности пирографита

Образец	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Коэффициенты теплопроводности, ккал/м час°С			Тепловая анизотропия $K_{\parallel}/K_{\perp}$
		Температура измерения, °К	$K_{\perp}$	$K_{\parallel}$	
Пирографит фирмы Рэйтон <sup>87</sup>	2,10	300	2,25	215	95
Пирографит фирмы Рэйтон <sup>87</sup>	2,17	300	2,95	320	110
Пирографит фирмы Дженерал электрик <sup>87</sup>	2,19	300	1,24	57	46

Температурная зависимость теплопроводности различных видов пирографита показана на рис. 12. Она определяется условиями фонон — фононного взаимодействия и размерами кристаллитов. Кривые проходят через максимум в интервале 50—100° К. Для этих температур  $K_{\perp}$  пропорциональна  $T^{\alpha}$ , где  $\alpha$  лежит в пределах 2,3—2,8. Приведенные данные показывают, что коэффициент анизотропии теплопроводности пирографита также является функцией температуры.

## 6. Электрофизические характеристики

*а. Удельное электрическое сопротивление.* На рис. 13 показано изменение удельного электросопротивления в направлении, параллельном поверхности отложения, в зависимости от температуры процесса по данным Клейна<sup>88</sup> (см. также табл. 4).

ТАБЛИЦА 4

## Удельное электрическое сопротивление при 20° пирографита и некоторых графитов

Материалы	Удельное электросопротивление ом·мм <sup>2</sup> /м		Анизотропия $\rho_a/\rho_c$
	$\rho_a$	$\rho_c$	
Пирографит получен при 2500° <sup>88</sup>	3	11000	3670
Монокристаллы графита <sup>89,90</sup>	0,4	50	125
Графитовые «усы» <sup>91</sup>	0,5	—	—
Синтетический графит	10	—	—

Представленную на рис. 13 кривую можно разделить на участки, соответствующие следующим температурным интервалам: 1100—1700° — пологая часть кривой, 1700—2000° — резкий (примерно на порядок) спад электросопротивления, выше 2000° — пологая часть кривой.

Для описанной кривой характерно ее соответствие изменениям, имеющим место у обычных хорошо графитирующихся материалов. Однако перегибы кривой у них наблюдаются при более низких температурах, а сопротивление в направлении плоскости отложения у пирографита значительно ниже. Последнее объясняется уже неоднократно отмечавшейся выше резко выраженной структурной анизотропией пирографита. Однако величина электросопротивления остается, примерно, на порядок выше, чем у графитового монокристалла в направлении оси *а*.



С ростом температуры отложения по отмеченным выше причинам сопротивление в направлении, перпендикулярном поверхности отложения, повышается. Таким образом можно отметить резкий рост анизотропии удельного электросопротивления с повышением температуры отложения. Как отмечает Клейн<sup>88</sup>, данная зависимость находится в тесной связи со структурной анизотропией ( $n_{\text{макс}}/n_{\text{мин}}$ , определенной упомянутым рентгенографическим методом).

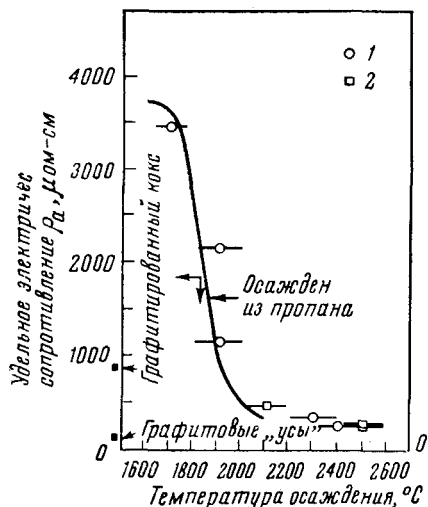


Рис. 13. Зависимость удельного электрического сопротивления пирографита в направлении оси  $a$  от температуры осаждения по данным<sup>88</sup>: 1 — пирографит, полученный в индукционной печи; 2 — пирографит, полученный в печи сопротивления

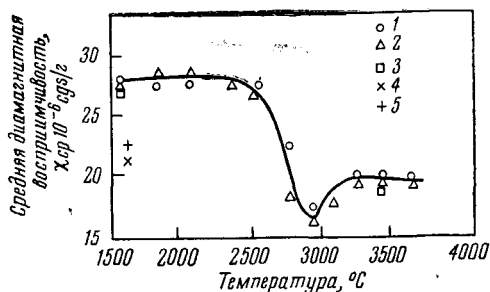


Рис. 14. Зависимость средней диамагнитной восприимчивости пирографита от температуры термообработки по данным Фишбаха<sup>10</sup>: 1 — пирографит, осажденный при 2200—2300°; 2 — пирографит, осажденный при 2100°; 3 — пирографит, осажденный при 2200°; 4 — данные<sup>92</sup>, 5 — данные<sup>93</sup>

**б. Магнитная восприимчивость.** Магнитная восприимчивость пирографита, также как и других углеграфитовых материалов, имеет диамагнитный характер. Это объясняется ароматическим строением углеродной структуры.

ТАБЛИЦА 5  
Диамагнитная восприимчивость пирографита и монокристаллов природного графита при 20°, CGS/гр · 10<sup>-6</sup>

Материал	$\chi_{\text{ср}}$	$\chi_{\perp}$	$\chi_{\parallel}$	$\chi_{\perp}/\chi_{\parallel}$
Пирографит получен при 2100° по данным Фишбаха <sup>10</sup>	27,3	21,6	2,8	8
Тот же образец, обработан при 2900°	20,0	17,8	1,1	16
Тот же образец, обработан при 3400°	20,7	19,0	0,8	24
Монокристаллы природного графита по данным: Покье и др. <sup>92</sup>	21,7	21,0	0,3	66
Кришнан и Гангули <sup>93</sup>	23,0	22,0	0,5	44

В табл. 5 приведены значения диамагнитной восприимчивости образцов пирографита по результатам измерений Фишбаха<sup>10</sup> вместе с данными восприимчивости монокристаллов.

Диамагнитная восприимчивость пирографита измерялась в двух взаимно-перпендикулярных направлениях:  $\chi_{\parallel}$  (параллельно поверхно-

сти осаждения) и  $\chi_{\perp}$  (перпендикулярно). Измерения проводились по методу Гуи; средняя восприимчивость определяется из выражения  $\chi_{\text{ср}} = \chi_{\perp} + 2\chi_{\parallel}$  CGS/град.

Из данных, приведенных в табл. 5, видно, что анизотропия диамагнитной восприимчивости пирографита после его термообработки возрастает.

Кривая изменения средней магнитной восприимчивости пирографита, полученного при 2100—2300°, в зависимости от температуры его термообработки показана на рис. 14. Минимум восприимчивости, обнаруженный при 2900°, объясняется устранением при этих температурах структурных дефектов. Пирографит, полученный при 1900—2000°, обнаруживает весьма малые изменения восприимчивости в зависимости от температуры термообработки.

в. Коэффициент Холла. Из представленной на рис. 15 кривой изменения коэффициента Холла и степени графитации пирографита в зависимости от температуры отложения<sup>88</sup> можно сделать следующие выводы:

1. Пирографитовые отложения позволяют получить чрезвычайно широкие изменения электрофизических свойств.

2. С изменением температуры процесса знак коэффициента Холла дважды изменяется: при отложении в интервале 1500—1600° он изменяется с минуса на плюс, а в интервале 2100—2200° — с плюса на минус.

3. Максимальное значение коэффициента Холла в *p*-области соответствует примерно 1800—1900°, вместо 2000—2100° для обычных хорошо графитированных углеграфитовых материалов. Это обстоятельство, так же как и упомянутое выше опережение на те же 200° на кривой изменения удельного электрического сопротивления с температурой отложения, свидетельствует об опережении протекания процессов формирования переходных структур в пирографите. Это объясняется предпочтительной ориентацией гексагональных слоев

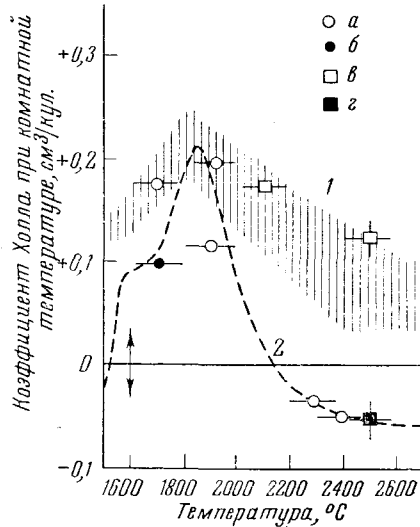


Рис. 15. Зависимость коэффициента Холла пирографита от температуры осаждения по данным<sup>88</sup>: 1 — область сажи; 2 — кривая пирографита; а — пирографит, полученный в индукционной печи; б — то же после термообработки; в — пирографит, полученный в печи сопротивления; г — то же после термообработки

ТАБЛИЦА 6  
Коэффициенты Холла некоторых графитовых структур

Материал	$R_H, \text{ см}^3/\text{кул}$
Пиролизный графит получен в печи сопротивления при 2000° <sup>88</sup>	+0,12
Пиролизный графит, обработан при 2600° <sup>88</sup>	-0,05
Монокристаллический природный графит <sup>94</sup>	-0,05
Промышленный графит <i>p</i> -типа	+0,30
Промышленный графит <i>n</i> -типа	-0,01

в пирографите, облегчающей протекание последующих структурных превращений, от которых в конечном итоге зависят его электронные свойства.

4.  $p$ -области кривой Холла соответствует степень графитации  $\gamma \leq 0,6$ . В этой области наблюдается максимальное развитие дефектов

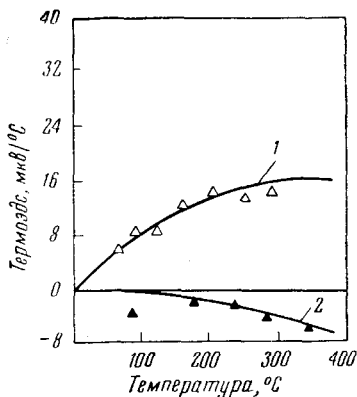


Рис. 16. Температурная зависимость термоэлектродвижущей силы пирографита по данным<sup>99</sup>: 1 — исходный пирографит; 2 — пирографит, обработанный при 3000°

структуры, действующих в качестве «ловушек» электронов и обуславливающих образование дырок.

5. При термообработке, сопровождающейся ростом  $\gamma$ , и после превышения значения  $\gamma=0,5$ , также возможен переход пирографита из состояния  $p$ -проводимости в  $n$ -проводимость (см. также данные табл. 6).

6. Это последнее обстоятельство создает реальные возможности осуществления  $p-n$ -переходов в толстых слоях пирографита, обработанных при разных температурах. Их использование возможно в качестве высокотемпературных термоэлементов.

На рис. 16 показано изменение термоэлектродвижущей силы в зависимости от температуры нагрева  $p-n$ -перехода плоской пирографитовой пластины. Как известно<sup>94-99</sup>,  $p$ -области углеграфитовых материалов свойственна электронно-дырочная проводимость. В соответствии с этим, изменение коэффициента Холла определяется рекомбинационными эффектами взаимо-

действия электронов и дырок в пирографите. При их соответствующих концентрациях и при учете разной подвижности электронов и дырок возникают условия для получения минимальной концентрации нескомпенсированных положительных зарядов (дырок). Этому состоянию соответствует максимум на кривой Холла.

## VI. ПРИМЕНЕНИЕ ПИРОГРАФИТА

Сочетание высокой жаростойкости, прочности и плотности пирографита с высокой анизотропией теплопроводности обуславливает применение его в технике сверхвысоких температур в качестве сверхжаропрочных конструкционных материалов и для тепловой изоляции<sup>100-112</sup>. Указано<sup>3, 6, 83, 86, 101, 108-110, 113-115</sup>, что пирографит может успешно применяться в качестве эрозионностойких покрытий сопел ракетных двигателей, камер сгорания и носовых конусов. Отмечается, что пирографит по своим качествам превосходит лучшие сорта графита, ранее применявшиеся для этих целей.

Так как пирографит является практически беспористым материалом, интересно его применение в ядерной технике в качестве замедлителя. Опубликовано сообщение<sup>116</sup> о том, что частицы урана или дикарбида тория покрывают слоем пирографита толщиной 50—100  $\mu$ , смешивают их с графитом и изготавливают тепловыделяющие элементы реактора.

Отсутствие пор в пиролитическом графите в сочетании с его высокой антикоррозийной стойкостью позволяет его использовать в химической промышленности в качестве заменителя дефицитных металлов. Кроме того, возможно заполнение пирографитом пор в обычных углеграфитовых изделиях, что даст возможность получения на их основе

вакуумноплотных и химически-стойких жаропрочных материалов<sup>19-20</sup>.

Графитовые трубы, покрытые пиролизным графитом, с успехом могут применяться в качестве высокоэффективных нагревателей для электрических печей сопротивления<sup>117</sup>.

Уникальные электрические свойства пирографита дают возможность его широкого применения в электронной технике (различные виды сопротивлений, шунты и т. д.)<sup>16-18</sup>.

Как указано выше, термоэлектрические свойства пирографита дают возможность получения  $p-n$ -переходов. Это позволяет использовать пирографит в качестве высокотемпературных термопар и термоэлементов. Приведенные недавно Рупрехтом и другими<sup>118</sup> измерения коэффициента Зеебека различных пирографитов подтверждают это предположение.

В тонких пленках пирографит обладает интересными оптическими свойствами<sup>83</sup>. Оказалось, что пирографит обладает оптической анизотропией. Коэффициент абсорбции электромагнитных волн зависит от направления поляризации. Отражательная способность также изменяется с направлением поляризации. В связи с этим тонкие пленки пирографита могут применяться в качестве поляризатора инфракрасного излучения<sup>119</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. C. R. Kinney, E. Del Bel, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 548 (1954).
2. А. П. Руденко, *Вестник МГУ*, сер. II, **1960**, № 5, 69.
3. *Materials in Design Eng.*, **52**, 165 (1960).
4. H. E. Martens, L. D. Jaffe, *J. Appl. Phys.*, **31**, 1122 (1960).
5. C. A. Klein, *Intern. Sci. and Techn.*, **1960**, № 8, 60.
6. *Aviation Week*, **73**, № 4, 28 (1960).
7. A. R. G. Brown, W. Watt, R. W. Powell, R. P. Tye, *Brit. J. Appl. Phys.*, **7**, 73 (1956).
8. A. R. G. Brown, W. Watt, *Industrial Carbon and Graphite*, Society of Chemical Industry, London, 1958, стр. 86.
9. W. W. Lozier, M. B. Manofsky, *Mechanical Properties of Engineering Ceramics*, Interscience Publ., N. Y., 1961, стр. 451.
10. D. B. Fishbach, *Phys. Rev.*, **123**, 1613 (1961).
11. W. A. Bone, M. F. Coward, *J. Chem. Soc.*, **93**, 1197 (1908).
12. W. E. Slater, *J. Chem. Soc.*, **109**, 160 (1916).
13. T. S. Wheeler, *Fuel*, **10**, 175 (1931).
14. J. Porter, *IV Symp. on Combustion*, 1953, стр. 248.
15. R. J. Diffendorf, *J. chim. Phys.*, **57**, 815 (1960).
16. A. C. Pfister, *Bell Lab. Rec.*, **26**, 401 (1948).
17. R. O. Grisdale, A. C. Pfister, W. van Roesbroeck, *Bell Syst. Techn. J.*, **30**, 271 (1951).
18. G. Bacherer, *Zischr. phys. chem.*, **205**, 208 (1955/56).
19. W. Watt, R. L. Bickerdike, A. R. G. Brown, W. Johnson, G. Huges, *Nucl. Power*, **4**, № 34, 85 (1959).
20. П. А. Теснер, И. М. Тимофеева, *Хим. пром.*, **1962**, № 3, 52.
21. C. P. Fenimore, J. W. Jones, *VI Symp. on Combustion*, 1967, стр. 242.
22. Цянь Шу-ань, Исследование процесса образования вторичного углерода на поверхности кокса, Канд. диссертация, Москва, МХТИ им. Менделеева, 1960.
23. И. Л. Марьясин, П. А. Теснер, *Труды ВНИИГАЗ*, **1961**, вып. 12 (20), 195.
24. И. Л. Марьясин, П. А. Теснер, *ДАН*, **140**, 1121 (1961).
25. П. А. Теснер, И. С. Рафалькес, *Переработка и транспорт природных газов*, Гостоптехиздат, 1953, стр. 3.
26. П. А. Теснер, И. С. Рафалькес, *ДАН*, **87**, 821 (1952).
27. П. А. Теснер, А. И. Ечеистова, *Переработка и транспорт природных газов*, Гостоптехиздат, 1953, стр. 63.
28. П. А. Теснер, А. И. Ечеистова, *ДАН*, **87**, 1029 (1952).
29. П. А. Теснер, *ДАН*, **110**, 620 (1956).
30. З. В. Иевлева, П. А. Теснер, *Труды ВНИИГАЗ*, **1957**, вып. 9, 100.
31. И. С. Рафалькес, П. А. Теснер, Там же, **1958**, вып. 3 (11), 3.

32. Е. Я. Робиневич, А. В. Родионов, Там же, **1959**, вып. 6 (14).
33. Е. Я. Робиневич, И. С. Рафалькес, Там же, **1959**, вып. 6 (14) 47.
34. П. А. Теснер, Газовая промышленность, **1960**, № 2, 45.
35. П. А. Теснер, Там же, **1961**, № 2, 48.
36. K. Fischer, Brennstoff-Chemie, **9**, 309 (1928).
37. G. Colligan, F. Galasso, Nature, **190**, 4776 (1961).
38. J. S. Conroy, R. S. Slysh, D. B. Murphy, C. R. Kinney, Proc. 3d Conf. on Carbon, Pergamon Press, N. Y., 1959, стр. 395.
39. C. R. Kinney, R. C. Nunn, P. D. Walker, Ind. Eng. Chem., **49**, 880 (1957).
40. J. D. Frazee, R. C. Anderson, Proc. 3d Conf. on Carbon, Pergamon Press, N. Y., 1959, стр. 405.
41. M. P. E. Berthelot, Ann. Chim. Phys., **9**, 451 (1866).
42. F. C. Stehling, J. D. Frazee, R. C. Anderson, VI Symp. on Combustion, 1957, стр. 247.
43. M. N. Plooster, T. B. Reed, J. Chem. Phys., **31**, 66 (1959).
44. E. H. Hague, R. V. Wheeler, J. Chem. Soc., **1929**, 378.
45. K. Fischer, Proc. 2nd Intern. Conf. on Bitum. Coals, **2**, 789 (1928).
46. F. P. Rice, W. R. Johnson, B. L. Evering, J. Am. Chem. Soc., **54**, 3529 (1932).
47. F. P. Rice, M. D. Dooley, Там же, **56**, 214 (1934).
48. L. Belchetz, E. K. Redaal, Trans. Faraday Soc., **30**, 170 (1934).
49. G. S. Eltenton, J. Chem. Phys., **15**, 455 (1947).
50. R. O. Grisdale, J. Appl. Phys., **24**, 1288 (1953).
51. J. E. Zanett, G. Egloff, Ind. Eng. Chem., **9**, 350 (1917).
52. B. T. Brooks, Там же, **18**, 521 (1926).
53. G. Egloff, Reactions of Pure Hydrocarbons. Reinholds Publ Corp., N. Y., 1937.
54. D. B. Murphy, H. B. Palmer, C. R. Kinney, Industrial Carbon and Graphite, Society of Chemical Industry, London, 1958, стр. 77.
55. R. Holdeman, M. Botty, J. Phys. Chem., **63**, 4 (1959).
56. Н. И. Кобозев, ЖОХ, **5**, 141 (1935).
57. М. Д. Тиличев, В. К. Шиткова, Нефт. хоз., **1937**, № 1. 51.
58. В. А. Полторак, В. В. Воеводский ДАН, **91**, 589 (1953).
59. Г. В. Беневоленская, В. П. Кельцев, Труды ВНИИГАЗ, **1958**, вып. 3 (11), 116.
60. П. С. Шантарович, Б. В. Павлов, ЖФХ, **34**, 960 (1960).
61. А. А. Введенский, А. В. Фрост, ЖОХ, **2**, 542 (1932).
62. G. Glockler, J. Chem. Phys., **22**, 159 (1954).
63. M. C. Chen, C. J. Christensen, H. Eyring, J. Phys. Chem., **59**, 1146 (1955).
64. Д. И. Менделеев, Основы химии, т. I, Госхимиздат, М.—Л., 1947.
65. В. И. Касаточкин, ДАН, **86**, 759 (1952).
66. O. J. Guentert, C. T. Prewitt, Bull. Am. Phys. Soc., **5**, 187 (1960).
67. O. J. Guentert, S. Cvikevich, Acta Cryst., **13**, 12 (1960).
68. А. С. Фялков, Я. Г. Давидович, К. В. Кононова, И. М. Юрковский. ДАН, **153**, 390 (1963).
69. L. C. F. Blackman, A. R. Ubbelohde, Proc. Roy. Soc., **A266**, 20 (1962).
70. R. H. Bragg, Ch. M. Packer, Nature, **195**, 4846, 1080 (1962).
71. В. И. Касаточкин, А. Т. Каверов, ДАН, **117**, 837 (1958).
72. R. E. Franklin, Proc. Roy. Soc., **A209**, 196 (1951).
73. A. R. G. Brown, D. Clark, J. Uncommon Metals, **1**, 94 (1959).
74. H. E. Martens, W. M. Kotlensky, Nature, **186**, 960 (1960).
75. W. J. Coy, J. Am. Ceram. Soc., **45**, 223 (1962).
76. W. Meier, Schweiz. Arch. **26**, 29 (1960).
77. A. R. G. Brown, A. R. Hall, W. Watt, Nature, **172**, 1145 (1953).
78. J. Pappis, Mechanical Properties of Engineering Ceramics, Interscience Publ. N. Y.—London, 1961, стр. 429.
79. J. Pappis, Conference on High Temperature Materials, Cleveland Ohio, 1961.
80. J. Pappis, S. L. Blum, J. Am. Ceram. Soc., **44**, 592 (1961).
81. S. L. Blum, J. Pappis, Electronic Progr., **4** (6), 17 (1960).
82. Metal. Progr., **78**, N 5, 68 (1960).
83. A. Gardner, Product Engng., **33**, 72 (1962).
84. C. Malstrom, R. Keen, L. Green, J. Appl. Phys., **22**, 593 (1953).
85. R. J. Diffendorf, Proc. 4th Conf. on Carbon, N. Y., 1960, стр. 483.
86. Materials in Design Engng, **52**, № 5, 13 (1960).
87. G. A. Slack, Phys. Rev., **127**, 694 (1962).
88. C. A. Klein, Reviews of Modern Phys., **34**, 56 (1962).
89. W. Primak, L. H. Fuhs, Phys. Rev., **95**, 22 (1954).
90. W. Primak, Phys. Rev., **103**, 544 (1956).
91. R. Bacon, J. Appl. Phys., **31**, 283 (1960).
92. E. Poquet, N. Lumbroso, J. Hoarau, A. Marchand, A. Pacault, D. E. Soule, J. chim. Phys., **57**, 866 (1960).

93. K. S. Krishnan, N. Ganguli, *Nature*, **139**, 155 (1937).
  94. D. E. Soule, *Phys. Rev.*, **112**, 698 (1958).
  95. G. H. Kinchin, *Proc. Roy. Soc.*, **A217**, 9 (1953).
  96. S. Mrozowski, A. Chaberski, *Phys. Rev.*, **104**, 74 (1956).
  97. S. Mrozowski, A. Chaberski, E. E. Loebner, H. T. Pinnick, *Proc. 3d Conf. on Carbon*, Pergamon Press, N. Y., 1959, стр. 211.
  98. O. Hauser, *Ztschr. phys. chem.*, **210**, 151 (1959).
  99. C. A. Klein, *J. Appl. Phys.*, **33**, 3338 (1962).
  100. *Electr. Equip. Engrg.*, **6**, № 9, 12 (1958).
  101. R. G. Higginbotham, M. J. Kemp, *Ceram. Age*, **71**, № 2, 28 (1958).
  102. J. Hove, *Trans. AIME*, **212**, № 2, 7 (1958).
  103. J. F. Lynch, I. F. Quirk, W. H. Duckworth, *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **37**, 443 (1958).
  104. E. R. Stover, *J. Metals*, **12**, 721 (1960).
  105. *Angew. Chem.*, **72**, № 2, 17 (1960).
  106. A. Hilliard, *Chem. Proc. Engrg.*, **41**, 416 (1960).
  107. W. M. Gaylord, *Ind. Engrg. Chem.*, **51**, 1161 (1959).
  108. J. Judge, *Missiles and Rockets*, **7**, № 19, 21 (1960).
  109. *Metal. Progr.*, **75**, 108 (1959).
  110. M. Jaffe, *Aviat. Week*, **73**, № 4, 26 (1960).
  111. *Ind. Heat*, **27**, 2200 (1960).
  112. *Silikattechnik*, **1960**, № 12, 585.
  113. F. Baratta, *ARS Journal*, **32**, 83 (1962).
  114. *Materials in Design Engrg.*, **58**, 139 (1963).
  115. W. F. Kaufman, W. H. Armour, L. Green, мл., *ARS Journal*, **32**, 1600 (1962).
  116. *Steel*, **151**, № 6, 89 (1962).
  117. А. И. Бавер, Ю. Е. Зусман, М. А. Новик, Авт. свид. СССР 155491 с приоритетом от 12 марта 1962, Бюлл. изобр. и тов. знаков, **1963**, № 13.
  118. G. Rupprecht, A. Ulavsky, P. Smakula, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **8**, 337 (1963).
  119. G. Rupprecht, D. M. Ginsberg, G. D. Leslie, *J. Opt. Soc. Am.*, **52**, 665 (1962).
  120. А. С. Фиалков, А. И. Бавер, М. И. Чайкун, Б. Н. Смирнов, И. М. Юрковский, Н. М. Сидоров, С. М. Рабинович, *Ж. структ. химии*, **6**, № 1, (1965).
-