

От редакции. Уплотнения из терморасширенного графита приобретают все большую популярность у арматуростроителей. Аббревиатура «ТРГ», еще совсем недавно «резавшая слух», становится привычной, а вскоре станет обыденной. Но разве вас, уважаемые читатели, никогда не разбирало любопытство, почему этот замечательный уплотнительный материал называется «графитом», что у него общего со стержнем простого карандаша? И, между прочим, что означает «терморасширенный»?

В предлагаемой вашему вниманию статье рассказано об истории открытия ТРГ, о том, что он собой представляет, каким бывает и где используется, какова технология его изготовления. На наш взгляд, узнать всё это не только интересно, но и полезно. Ведь свойства уплотнений из ТРГ зависят как от сырья, использованного при их производстве, так и от целого ряда технологических «тонкостей». А, как известно, «кто осведомлен – тот вооружен». И кто знает, «почему графит» и что значит «терморасширенный» – будет лучше ориентироваться на рынке уплотнений из ТРГ, понимая, от чего зависит их качество.

От «Черного мела» к уплотнениям из ТРГ

М.Ю. Белова, ООО «Новомет-Силур»

Уникальное сочетание эксплуатационных свойств терморасширенного графита (ТРГ), таких как широкий диапазон рабочих температур, высокая химическая стойкость, прекрасная уплотняющая способность, способствуют устойчивому росту потребления уплотнений на его основе многими отраслями промышленности.

Как известно, терморасширенный графит для изготовления графитовых уплотнений получают из природного графита через стадию синтеза интеркалированного графита (ИГ).

В процессе получения ТРГ не только сохраняет все ценные свойства графита, но и приобретает новые: такие, как чрезвычайно низкая насыпная плотность, более развитая поверхность, способность к формованию (прокатке, прессованию) без добавления связующего [1-3]. Неармированные материалы и уплотнения из ТРГ устойчивы на воздухе до 500-550 °С [4, 5], в среде водяного пара – до 650 °С, в инертной атмосфере и вакууме – до 3000 °С; выдерживают термоудары, а также низкие температуры вплоть до -240 °С [6]. Эти материалы химически устойчивы, хорошо проводят тепло и электричество [4].

Экскурс в историю

Графит люди знали еще в глубокой древности. В Египте около 4500 лет назад его применяли в качестве окрашивающего и пигмента для раскрашивания керамики [7]. Есть свидетельства и более раннего использования графита.

Пишущие стержни из «черного мела»¹ («кара даш»), каковым в те времена считали графит, впервые появляются в XII веке на Востоке [8]. В Европе лишь в Эпоху Возрождения, с расцветом в Италии изобразительного

искусства, графит нашел всем известное применение в человеческой деятельности. Первое месторождение «черного мела», подвергнутое в XV веке промышленной разработке, было расположено, конечно же, в Италии, в провинции Пьемонт. Графитовые стержни тут же приобрели в Европе огромную популярность, но... сразу же страшно вздорожали, поскольку пьемонтское месторождение быстро исчерпалось. Та же судьба постигла найденные вскоре залежи графита в Андалузии и Тюрингии [9].

И только в XVI веке в Англии было, наконец, открыто крупное месторождение «черного мела». Изготавливая карандаши, англичане оправляли графитовый стержень не только в дерево, но и в золото, украшали различными орнаментами. Такие карандаши представляли собой настоящее произведение искусства и стоили очень дорого [10].

Само название «графит», происходящее от греческого слова, означающего «писать», предложено А. Вернером в 1789. Однако история графита запутана, часто за него принимали вещества, обладающие сходными внешними физическими свойствами, например, молибденит (дисульфид молибдена), одно время считавшийся графитом. Среди других названий графита известны «черный свинец», «карбидное железо», «серебристый свинец». В 1779 Карл Шееле установил, что графит можно окислить воздухом с образованием углекислого газа и сделал вывод, что графит представляет собой «особый минеральный уголь» [11].

Следующий шаг на пути к современным уплотнениям из ТРГ был сделан с открытием способности графита к образованию соединений внедрения. В 1841 г. П. Шауфхейтль впервые описал реакцию получения бисульфата графита (графита, интеркалированного серной кислотой) примерного состава $C_{24}(HSO_4)^- \cdot 2H_2SO_4$, используемую ныне в технологическом процессе производства графитовых уплотнений [12].

¹ – по другим версиям (в переводе с тюркского): «черного камня», «черного стержня»

Интенсивные исследования по разработке, изучению и совершенствованию технологических процессов промышленного получения интеркалированного графита (ИГ) начались в 60-е годы XX века. Одной из причин, инициировавших эти исследования, было стремление синтезировать слоистое соединение графита, обладающее высокотемпературной («теплой») сверхпроводимостью.

Однако основной причиной повышенного интереса к ИГ было обнаружение его способности к термоинициированному вспучиванию (термическому расширению) с образованием ТРГ [13]. Именно возможность получения ТРГ с определенными физико-химическими свойствами, позволяющими изготавливать из него жаростойкие и химически инертные изделия (гибкую графитовую фольгу и уплотнения на ее основе) вызвало промышленное освоение технологий синтеза ИГ и получения ТРГ.

Промышленное производство собственно ТРГ и графитовых уплотнений из него было основано некоторыми зарубежными компаниями («UCAR Carbon Co. Inc» и др.) в 60-70-х годах прошлого столетия.

В России и Украине (в то время еще СССР) период активного исследования этого процесса и разработки технологии получения ТРГ пришелся на 80-е годы, а начало промышленного производства ТРГ – на конец 80-х-начало 90-х годов XX века.

В настоящее время производством уплотнений ТРГ за рубежом занимаются такие известные компании, как «SGL Polycarbon» (SIGRAFLEX®, США), «Union Carbide» (GRAFOIL®, США), «Frenzelit» (Frenzelit®, Германия), «Garlock» (корпорация «EnPro Industries Inc», США-Германия-Франция) и др.

В России на сегодняшний день непосредственно производством ТРГ и уплотнений из него занимаются 2-3 компании (без учета мелких производителей для собственных нужд). Некоторые компании производят уплотнения ТРГ из покупных фольги и др. графитовых материалов российских и зарубежных (в первую очередь, китайских) производителей. Продажей готовых графитовых уплотнений занимается небольшое количество официальных дилеров и представительств европейских и американских компаний, а также множество перепродавцов китайских материалов и уплотнений из ТРГ, стабильность качества которых от поставки к поставке не поддается прогнозированию (может быть как неприемлемым, так и очень хорошим).

Графит

Термин «графит» нередко применяют к материалам, отличающимся друг от друга структурой и свойствами, подразумевая: природный (минеральный) графит, искусственный графит, углеродистые выделения металлургических процессов (спелевый или киш-графит), углеграфитовые и некоторые другие материалы.

К применяемым в промышленности техническим графитам [14] относят природные графиты (обогащенные и очищенные) и искусственные графиты. Будем придерживаться такой же точки зрения.

Графит является аллотропной модификацией углерода наряду с алмазом, лонсдейлитом, карбином и аморфным² углеродом.

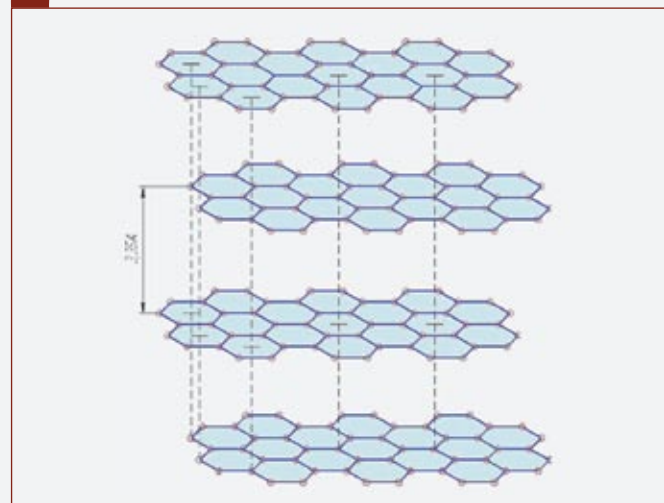
Графит – единственная термодинамически устойчивая в обычных условиях аллотропная модификация углерода [15]. Он представляет собой жирное на ощупь вещество от черного до темно-серого цвета с металлическим блеском (в зависимости от дисперсности и происхождения).

Природные графиты различной структуры, представляющие один из видов углеродистых отложений, имеются на всех материках, включая Антарктиду. Встречаются в каменных и железных метеоритах. Добычей и переработкой графита для разных целей занимаются около 17 стран со всех континентов. Среди них: Китай (185-250 тыс.т/год), Мексика (100 тыс.т/год), США³ (100 тыс.т/год), Южная Корея (33-100 тыс.т/год), Северная Корея (25-75 тыс.т/год), Бразилия (более 45 тыс.т/год), Россия (20-25 тыс.т/год) и др. [16].

Основные **морфологические виды графита**: чешуйчатый, плотнокристаллический (комовый) и аморфизированный. Чешуйчатые графиты делят на крупно-, средне- и мелкочешуйчатые. Различают их и по толщине чешуйки. Наиболее крупночешуйчатые графиты – мадагаскарские. Крупночешуйчатые графиты в больших объемах добывают в Канаде, Китае и Корее. К мелкочешуйчатым относят, например, графиты Баварского месторождения (Германия). Плотнокристаллические графиты имеются в Шри-Ланке, России, Австрии, Канаде, Великобритании и т.д. [16].

Строение и свойства. Кристаллы графита имеют слоистую структуру. Атомы углерода в кристаллической решетке графита расположены в углах шестиугольников бесконечных базисных плоскостей. Базисные

Рис. 1. Схема кристаллической решетки графита (гексагонального)



плоскости смещены относительно друг друга на 0,1415 нм (1,415 Å). Межслоевое расстояние ($c_{002}/2$) равно примерно 0,33538 нм (~3,35 Å) [17] (см. рис. 1). Атомы углерода базисных плоскостей связаны прочными ковалентными

² – точнее, турбостратной (разупорядоченной мелкокристаллической) структуры; например, сажа, кокс

³ – из импортируемой руды

связями. Между базисными плоскостями (слоями) действуют слабые ван-дер-ваальсовы связи.

Существуют две полиморфные модификации графита: гексагональная и ромбоэдрическая, отличающиеся порядком чередования слоев. Физические и химические свойства обеих модификаций очень близки [10,14].

Слоистой структурой графита обусловлена анизотропия твердости, теплопроводности, электропроводности, оптических и других физических свойств.

При обычных условиях графит химически инертен [15]. При достаточно высоких температурах он соединяется со многими элементами, проявляя восстановительные свойства. С большинством металлов, бором и кремнием графит образует карбиды. С водородом графит начинает реагировать при 1200 °С, со фтором – выше 900 °С. Температура начала взаимодействия графита с кислородом воздуха по разным источникам различна: от 400 до 600 °С (в зависимости от степени дисперсности).

По данным [17] графитовые руды в зависимости от типа месторождения в качестве примесей могут содержать почти всю таблицу Менделеева как в качестве сопутствующих минералов (алюмосиликатов, пирита и т.д.), так и в качестве адсорбированных N_2 , H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , NH_3 , H_2S и H_2O . С точки зрения многих исследователей [12, 14, 18 и др.], некоторые свойства графита, зависящие от способности частиц к слипанию, например, такие, как пластичность графитовых порошков (особенно природных тонко-чешуйчатых) и антифрикционные свойства, обусловлены большей частью наличием адсорбционных пленок. Механизм этого явления не изучен до сих пор. При полном (или почти таковом) удалении адсорбированных веществ с поверхности кристаллитов графита, например, в глубоком вакууме, он не только теряет свои пластичные свойства, но и претерпевает структурные изменения [14] вплоть до перехода в аморфное (сажеподобное) состояние.

Искусственные графиты [19-20] обычно получают из нефтяного кокса (наполнителя) и каменноугольного пека (связующего). Вместо каменноугольного пека в качестве связующего могут быть использованы синтетические смолы, например, фурановые или фенольные. При необходимости введения добавок применяют природный графит и сажу. Формование заготовок осуществляют методом экструзии или прессования. Полученные заготовки подвергают ступенчатой термообработке без доступа воздуха для карбонизации (до 1300-1500 °С) и, затем, графитации (до 2400-2700 °С).

Разновидностью искусственного графита является пирографит, получаемый медленным осаждением на нагретой до ~2500 °С поверхности углерода при термическом разложении углеводородов. Возможно получение искусственного графита методом нагревания антрацита до высоких температур (~2200 °С) без доступа воздуха и некоторыми другими методами.

Искусственные графиты, содержащие чрезвычайно малые количества примесей, используют для атомной промышленности, высокоточного анализа материалов и в некоторых других целях. Применение графита в ядерной

технике объясняется следующими его качествами: распространностью, удовлетворительными замедляющими свойствами и малым сечением захвата нейтронов. Минимизация примесей в этом случае необходима для снижения остаточной радиации отработанного материала.

Интеркалированный графит (ИГ)

Интеркалированный (окисленный) графит – соединение внедрения графита, «полуфабрикат» при получении ТРГ. Подавляющее большинство компаний, изготавливающих гибкие графитовые материалы, в качестве сырья для ТРГ закупают именно интеркалированный графит, производство которого осуществляется в непосредственной близости от места добычи природного графита с необходимыми свойствами.

В работах [1, 21-22 и др.] описано получение (как правило, в лабораторных условиях) соединений внедрения из различных углеродных материалов с графитовой или близкой ей структурой: природных графитов (различного гранулометрического состава от разных месторождений), искусственных графитов, графитированных углеродных волокон, пиролитического графита, шунгитов, антрацитов, углей и др. углеродных материалов.

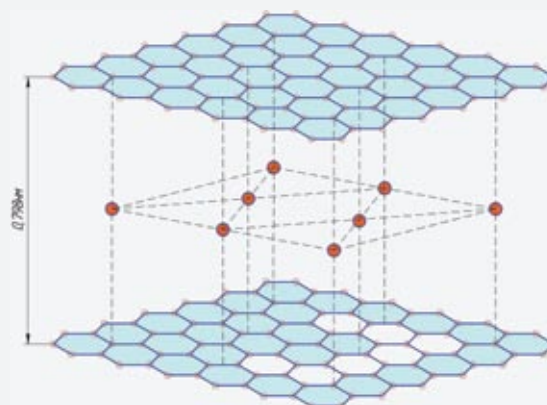
В зависимости от назначения конечного продукта (см. Применение) в качестве агентов для интеркалирования графита согласно источникам [1, 12, 16, 23-24 и др.] могут быть использованы: щелочные металлы, хлориды и фториды некоторых металлов, фтор, кислородсодержащие кислоты и др. вещества.

Вкратце рассмотрим процесс получения интеркалированного графита на примере получения сырья для гибкой фольги ТРГ и графитовых уплотнений на ее основе.

Наиболее технологичным для этой цели признан [12-13, 16, 25 и др.] бисульфат графита (точнее, продукт его гидролиза), состав которого может быть описан формулой $C_x^+(HSO_4)^- \cdot nH_2SO_4$, где $x = 24, 48, 96$ и т.д. [24].

Процесс интеркалирования сводится к внедрению молекул и ионов серной кислоты в присутствии окислителя

Рис. 2. Схема кристаллической решетки интеркалированного графита



(обычно – перекиси водорода, бихромата калия, перманганата калия, азотной кислоты) между слоями кристаллической решетки графита (см. рис. 2). При этом происходит увеличение межслоевого расстояния углеродной матрицы (см. рис. 1 и рис. 2).

Распределение слоев внедренных веществ (в рассматриваемом случае – H_2SO_4) между углеродными слоями принято называть ступенями внедрения (см. рис. 3).

При первой ступени внедрения, когда достигается максимальная концентрация внедренного вещества, углеродные слои последовательно чередуются со слоями внедренного вещества. При второй ступени слои внедренного вещества чередуются с двумя углеродными слоями, при третьей – с тремя углеродными слоями и т.д. Всего ступеней внедрения может быть до 10-11 [16].

Полнота заполнения межслоевых пространств определяется степенью трехмерного упорядочения углеродной матрицы (например, графит или кокс) и наличием дефектов в ней.

Может возникнуть вопрос, почему же соединения внедрения графита не называют карбидами или соединениями углерода? Ответ таков: исключительно потому, что в реакциях синтеза графитовые слои ведут себя как гигантские молекулы, которые даже после разложения соединения сохраняют свою индивидуальность [26].

Терморасширенный графит (ТРГ)

Большинство видов ИГ (см. выше) при быстром нагреве до высоких температур образуют терморасширенный графит [16].

При получении ТРГ, предназначенного для изготовления графитовых уплотнений, применяют крупночешуйчатый природный графит, интеркалированный серной кислотой, отмытый от непрореагировавшей кислоты и просушенный.

Готовый ИГ подвергают кратковременной термообработке (ударному нагреву) при температуре 900-1500 °С. Полученный таким образом ТРГ (т.н. ТРГ-пух) имеет насыпную плотность 1-4 г/дм³ (по некоторым данным – до 8-10 г/дм³) и удельную поверхность 30-80 г/м² в зависимости от морфологических особенностей исходного графита. На рис. 4 представлена фотография частиц ТРГ.

В процессе термического расширения ИГ воздействие продуктов деструкции внедренной серной кислоты приводит к увеличению размеров кристаллитов графита по оси *c* в 300-500 раз и образованию червеобразных частиц ТРГ. На рис. 5 при-

Рис. 3. Схема расположения слоев в ИГ разных ступеней внедрения

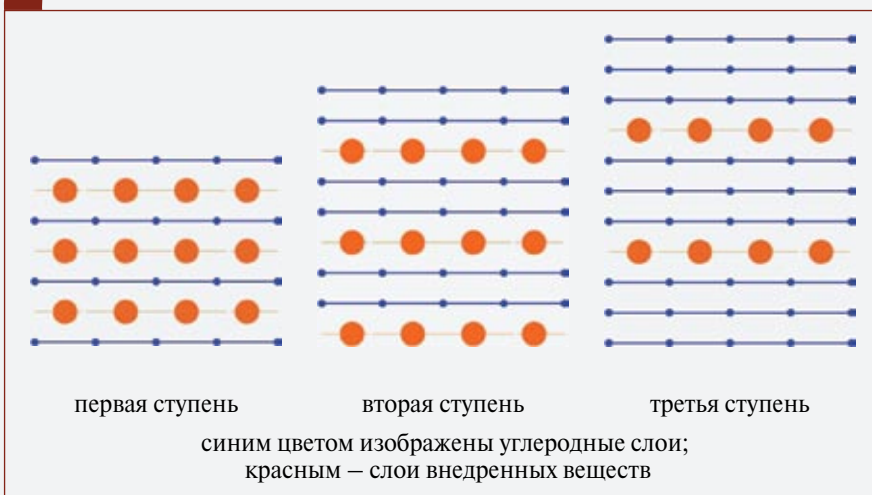
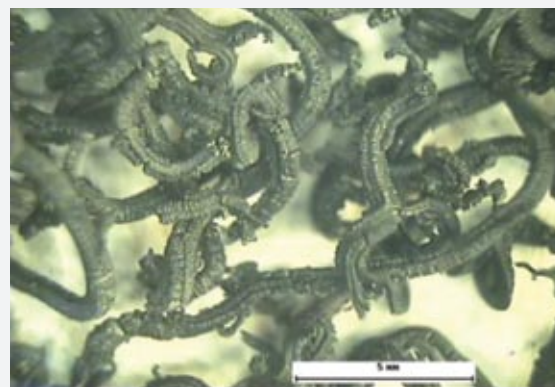


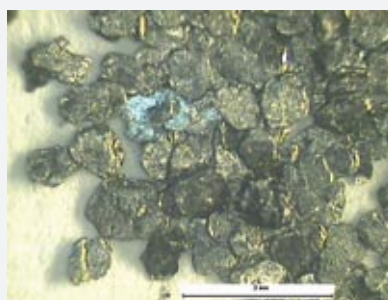
Рис. 4. Терморасширенный графит (ТРГ-пух) ($\times 8,5$, МБС)



ведены изображения чешуек ИГ и одной из частиц полученного из них ТРГ (степень расширения > 750 см³/г).

Механизм термического расширения. В процессе термолитиза ИГ, по достижении температур 400-600 °С частицы приобретают форму «раскрытые с поверхности лепестки» (см. рис. 6), которая способствует максимальному удалению летучих продуктов деструкции с поверхности и незначительному – из более глубоких слоев по

Рис. 5. Частицы ИГ и ТРГ (МБС)

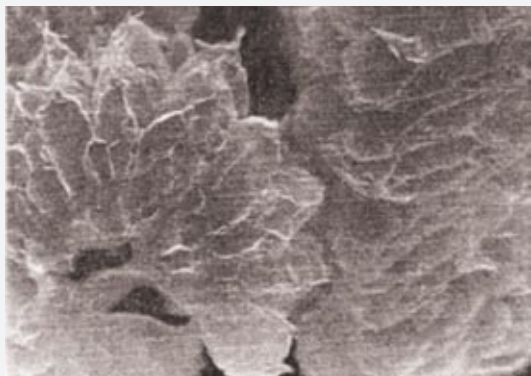


чешуйки ИГ ($\times 17$)



червеобразная частица ТРГ ($\times 17$)

Рис. 6. Лепестковая структура частиц ТРГ, полученного из ИГ Завальевского месторождения при 400 °С ($\times 500$, РЭМ) [27]



открывшимся порам [27]. С ростом температуры процесс перемещается с поверхности частиц в объем, при этом происходит изменение формы частиц вплоть до червеобразной (с сотовой микроструктурой). Удалению образующихся летучих веществ из внутреннего объема частиц ИГ предшествует образование газовых пузырей. Нарастание давления газа в них с увеличением температуры приводит к следующим деформациям графитовых слоев при тепловом ударе: образованию трещин в чешуйках (клиновидным дефектам) и скручиванию слоев. Кроме того, в процессе термического расширения происходит расщепление кристаллитов по оси α [16].

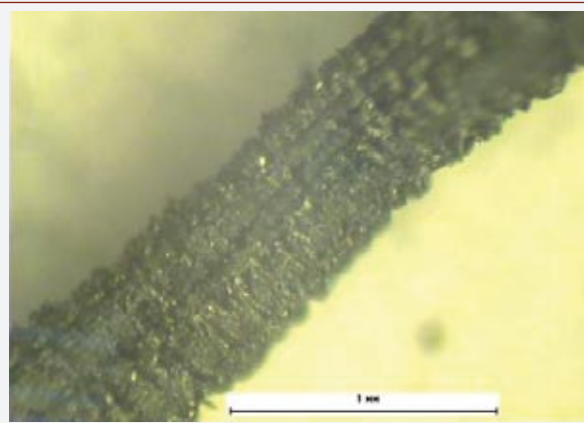
Структура частиц ТРГ, снятая при помощи оптического (МБС), растрового⁴ электронного (РЭМ) и трансмиссионного⁵ электронного (ТЭМ) микроскопов показана на рис. 7, а и б соответственно.

Одна из самых важных технических характеристик ТРГ – степень расширения⁶ – зависит от степени упорядоченности кристаллической структуры исходной матрицы (по [16] – это основной фактор), свойств внедренного вещества (интеркаланта), ступени внедрения, толщины чешуйки исходного графита, конечной температуры и скорости термализа.

Формование ТРГ. С целью получения графитовых уплотнений червеобразные частицы ТРГ (ТРГ-пух) формируют методом прокатки без добавления связующего в фольгу или картон (прокладочный материал) необходимой толщины либо прессуют.

Процесс формования ТРГ [29-31] носит стадийный характер. Авторы [31] провели исследование процесса одностороннего формования ТРГ деформационно-спектральным методом на образцах цилиндрической формы. По данным исследований, на начальной стадии формования при плотности 0,1 г/см³ (100 кг/м³) червеобразные частицы ТРГ пластически деформируются на фоне развитой системы дефектов сплошности в виде пор. При изменении плотности от

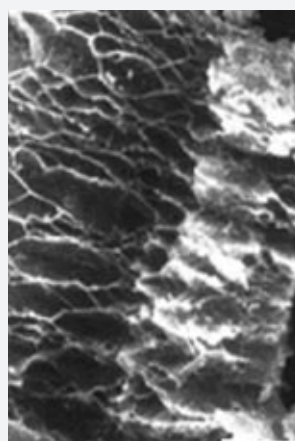
Рис. 7. Частица ТРГ ($\times 60$, МБС)



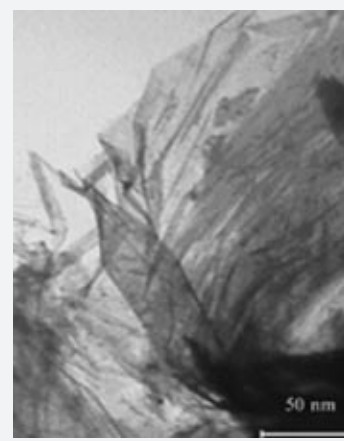
0,2 г/см³ до 0,3 г/см³ процесс формования ТРГ сопровождается разрушением частиц на крупные фрагменты. При увеличении же плотности от 0,3 г/см³ до ~ 0,6 г/см³ значительной перестройки структуры поверхностного слоя образца не происходит. При дальнейшем увеличении плотности до ~ 0,8 г/см³ образуется среднефрагментарная структура (в результате разрушения крупных фрагментов). Результаты исследования характеристик формируемых образцов при изменении плотности от ~ 0,8 г/см³ до ~ 1,0 г/см³ свидетельствовали об образовании материала, однородного по всему объему.

Авторами [30] установлено, что морфология и дефектность структуры частиц ТРГ оказывают существенное влия-

Рис. 8. Микроструктура терморасширенного графита [28]



а ($\times 700$)



б

а – РЭМ, б – ТЭМ

ние на кинетику процесса их деформирования, и эти факторы необходимо учитывать при выборе технологических условий получения и формирования материалов из ТРГ.

Существует мнение, что вещества, образующиеся при термическом расширении ИГ, принимают участие в процессе формования ТРГ [29]. Причем под образующимися при термализе веществами следует понимать не только продукты деструкции внедренного интеркаланта (как правило,

⁴ – сканирующего

⁵ – просвечивающего

⁶ – величина, обратная насыпной плотности ТРГ

Назначение и области применения уплотнений из ТРГ		
Содержание связанного углерода, %	Содержание золы (без учета модиф. добавок), %	Назначение и область применения
95	5	Прокладки для автомобильной промышленности
98	2	Прокладки для общепромышленного применения
99,5	0,5	Сальниковые кольца для общепромышленного применения
99,8 (редко – 99,9)	0,2 (0,1)	Атомная промышленность (все типы уплотнений)

H_2SO_4), но и множество других вновь образующихся соединений [32, 33]. Принимая во внимание склонность графита к адсорбции газообразных веществ и к образованию поверхностных соединений, а также данные об изменении его структуры после удаления примесей (см. выше – о свойствах природного графита), можно предположить, что для ряда адсорбированных на ТРГ соединений должен существовать интервал концентраций, ниже которого материал теряет способность к формованию без добавки связующего.

Основные аспекты технологии производства ТРГ. Несмотря на схожесть принципиальной технологической схемы, техпроцессы промышленного производства ТРГ каждого производителя имеют свои особенности и «ноу-хау». В этой связи хотелось бы напомнить [16, 27], что способы получения ИГ и его гидролиза, осуществление режимов отмывки и термообработки оказывают непосредственное влияние на структуру и свойства ТРГ. Кроме того, как следует из предыдущего и настоящего разделов, чрезвычайную важность имеют критерии выбора сырья (исходного природного графита) и технологическая схема формования изделий ТРГ.

Следовательно, отличия в специфике подбора сырья и осуществления технологических операций могут привести (и на практике приводят) к отличиям в эксплуатационных характеристиках однотипных графитовых материалов и уплотнений различных производителей.

Материалы и уплотнения на основе ТРГ

Как уже было сказано выше, неармированные материалы из ТРГ изготавливают методом прокатки без добавления связующего. Некоторые виды уплотнений (набивки, многослойные прокладки и др.) изготавливают с применением связующих и армирующих элементов (металлических, полимерных и др.), а также модифицирующих элементов (ингибиторов коррозии или окисления, антиадгезионных добавок и покрытий и др.). Сведения о коррозионных исследованиях и о модифицированных уплотнениях ТРГ можно почерпнуть в работах [34-35 и др.].

Ниже приведены некоторые характеристики неармированных фольги из ТРГ и графитового прокладочного материала⁷ хорошего качества:

⁷ – составлено по данным компаний «SGL Carbon», «Garlock» и

- высокая химическая стойкость в большинстве сред, кроме сильных окислителей (в первую очередь, таких как олеум, концентрированные кислоты: серная, азотная и хромовая);

- работоспособность при рабочих давлениях до 40 МПа (есть прецеденты использования до 100 МПа в специальных конструкциях);

- высокие упругие характеристики: модуль Юнга при сжатии – от 100 до 200 МПа (на практике наблюдается зависимость от плотности);

- газопроницаемость перпендикулярно поверхности прокатки близка к нулю (порядка 10^{-6} см³·см/см²·с·атм. по азоту);

- электропроводность порядка 10^5 (Ом·м)⁻¹;

- коэффициент трения по стали (во влажной атмосфере) от 0,06 до 0,12 (по данным от разных источников);

- прочность на разрыв: $\geq 4,5$ МПа при плотности 1,0 г/см³; $\geq 3,5$ МПа при плотности 0,8 г/см³; $\geq 7,0$ МПа при плотности 1,4 г/см³ и т.д.

Поскольку периодически возникают вопросы, связанные с чистотой материалов ТРГ, наверное, стоит привести оптимальные количества основных нормируемых примесей: хлорид-ионов, серы (серосодержащих веществ в пересчете на элементную серу) и золы (нелетучих минеральных примесей природного графита). Содержание хлорид-ионов обычно регламентировано в пределах от 20 до 50 ppm; количество серы – оптимально от 450 до 800 ppm, но может быть в пределах 200-1200 ppm. Общепринятое в мировой практике применение уплотнений ТРГ в зависимости от содержания золы приведено в таблице.

Применение графита, ИГ и ТРГ

Применение *графита* в настоящее время столь обширно, что остановимся лишь на некоторых сферах. Его используют⁸ [36]:

- в металлургии (для изготовления плавильных тиглей и лодочек, труб, испарителей, кристаллизаторов, футеровки «Новомет-Силур». Встречающиеся в Интернете данные без ссылки на источник не всегда корректны

⁸ – приведены области применения технических графитов (природного и искусственного), а также углеграфитовых (углерод-углеродных) материалов (например, в ракетной технике)

вочных плит, чехлов для термопар, в качестве смазки литейных форм и т.д.);

- в атомной технике (в виде блоков, втулок, колец в реакторах, как замедлитель тепловых нейтронов и конструкционный материал (с содержанием примесей не более $10^{-2}\%$ по массе));

- в ракетной технике (для изготовления сопел ракетных двигателей, деталей внешней и внутренней теплозащиты и др.);

- в химическом машиностроении (для изготовления теплообменников, трубопроводов, запорной арматуры для работы с активными средами).

Он служит для изготовления электродов и нагревательных элементов электрических печей, скользящих контактов для электрических машин, самосмазывающихся подшипников и колец электромашин (т.н. «графаллой» в виде смеси с Al, Mg и Pb), вкладышей для подшипников скольжения, втулок для поршневых штоков, смазкой (в виде порошка) для нагретых частей машин и установок.

Графит используют также как наполнитель пластмасс, компоненту составов для изготовления стержней карандашей, при получении алмазов и т.д.

Интеркалированный графит и соединения внедрения (интеркалаты), полученные на основе других углеродных матриц, нашли множество применений [16], например, в качестве:

- электродного материала для литий-ионных перезаряжаемых батарей (LiC_6 ; $Li_xMn_2O_4$ и др.);

- синтетических проводников ($K-FeCl_3-C$; $C-AsF_5$ и др.);

- катализаторов нефтехимических процессов ($C-SbF_5$);

- смазок (F-, K-, Cs-, Rb-содержащие);

- мембран, в т.ч. для разделения изотопов и органических реагентов (K-, Br-содержащие и др.);

- основы огнезащитных покрытий (Li-, K-содержащие и др.);

- сырья для получения ультрадисперсных коллоидных препаратов из минерального графита (через стадию получения ТРГ) ($C-ICl_6$ и др.);

- сырья для производства фольги ТРГ (гибкого графита) и уплотнений из него ($C_x^+(HSO_4)^- \cdot nH_2SO_4$; $C-HNO_3$ и др.) и т.д.

Основным применением **терморасширенного графита** является производство фольги ТРГ и графитового прокладочного материала, а также графитовых уплотнений на их основе, таких как уплотнительные прокладки разных типов, сальниковые кольца, плетеные набивки и др.

Существуют данные о применении ТРГ и материалов из него в качестве:

- теплоизоляционных материалов (тепловых экранов вакуумных печей и др.) [16];

- наполнителя термопластичных и терморезистивных полимеров (полиамидов, полиэфиров, полиэтилена, полипропилена) при изготовлении композитов с низким или анизотропным электросопротивлением (обивочных материалов, свободных от статического электричества; материалов для защиты от электромагнитных излучений) [37];

- составляющей пластичных антифрикционных смазок, работоспособных в широком интервале температур и нагрузок в течение длительного времени [38];

- углеродной компоненты при реакционном спекании керамики на основе карбида кремния [39];

- носителя катализатора [40];

- сорбента для сбора минеральных масел и нефти, в т.ч. в случае аварийных разливов на поверхности воды [41-42];

- мембран (в виде самопрессованного упрочненного ТРГ) [43];

- фильтров (в виде низкоплотных матов из ТРГ);

- резбвых лент и т.д.

Автор выражает признательность за помощь в построении схем, фотографировании и оформлении Игнату Вожакову, Надежде Безматерных, Михаилу Фокину, Хакиму Ибламинову.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Махорин К.Е., Кожан А.П., Веселов В.В. Вспучивание природного графита, обработанного серной кислотой // Хим. технология. 1985. №2. С. 3-6.

2. Ярошенко А.П., Савоськин М.В. Высококачественные вспучивающиеся соединения интеркалирования графита – новые подходы к химии и технологии // ЖПХ. 1995. Т. 68. Вып. 8. С. 1302-1306.

3. Изучение условий формирования порошкообразных материалов без применения полимерных связующих / А.Н. Антонов, В.А. Тимонин, С.Д. Федосеев, Л.Ф. Макевнина // ХТТ. 1984. № 1. С. 114-117.

4. Анализ дериватограмм окисленного и вспученного графита / К.Е. Махорин, Н.Н. Заяц, С.С. Дончак, А.С. Сидоренко, И.Я. Пищай // Хим. технология. 1990. № 3. С. 44-47.

5. Калашикова М.Ю. Дериватографическое исследование изделий из терморасширенного графита // Вестник ПГТУ. Проблемы современных материалов и технологий. Пермь, 2001. Вып. № 7. С. 82-91.

6. Уплотнения из терморасширенного графита: условия безопасного применения в среде жидкого и газообразного кислорода / М.Ю. Белова, О.Ю. Исаев, А.С. Розовский, В.М. Смирнов // Арматуростроение. 2006. № 2 (41). С. 70-75.

7. Графит // www.egyptology.ru/scarcebooks/lucas.

8. От пиктограммы до Интернета // www.media.utmn.ru.

9. Стрельникова Л. Возьмите в руки карандаш // Химия и жизнь. 1982. № 7. С. 38-43.

10. Все с чего-нибудь да начинается // www.artpen.ru.

11. Историческая справка к статье Углерод // Энциклопедия Кольера // www.slovopedia.com.

12. Уббелоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. Пер. с англ. М.: Мир, 1965. 256 с.
13. Технологические аспекты синтеза солей графита (обзор) / А.П. Ярошенко, А.Ф. Попов, В.В. Шапранов // Журнал прикладной химии. 1994. Т. 67. Вып. 2. С. 204-211.
14. Веселовский В.С. Требования промышленности к качеству минерального сырья. Графит. М.: Госгеолтехиздат, 1960. 48 с.
15. Химическая энциклопедия. М.: Большая Российская энцикл., 1999. Т.5. С. 25-26.
16. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и комплексы на его основе. М.: Аспект-Пресс, 1997. 718 с.
17. Минералы: Справочник. М.: Изд. АН СССР, 1960. Т. 1. 620 с.
18. Уокер, Русинко, Остин. Реакции углерода с газами // В кн.: Реакции углерода с газами. Пер. с англ. и франц. М.: Изд. Иностран. лит., 1963. С.9-125.
19. Мармер Э.Н. Углеродистые материалы. М.: Металлургия, 1973. 136 с.
20. Ядерный графит / С.Е. Вяткин, А.Н. Деев, В.Г. Нагорный, В.С. Островский, А.М. Сигареев, Т.А. Соккер. М.: Атомиздат, 1967. 180 с.
21. Влияние условий термохимической обработки природного графита на его кристаллическую структуру и электрофизические свойства / И.Д. Бурая, Л.Л. Вовоченко, Л.Л. Возная, Ю.И. Семенцов, И.Г. Черныш, О.П. Яцок // Химия твердого тела. 1990. № 6. С. 104-108.
22. Термолиз соединений внедрения углей / А.П. Ярошенко, В.В. Шапранов, В.А. Кучеренко, В.Л. Лобачев // Термодеструкция угля. Киев, 1993. С. 81-106.
23. Изменение структуры графита во фторных средах / А.Е. Кравчик, Ю.Б. Куценюк, И.Л. Серушкин // Журнал прикладной химии. 1987. № 12. С. 2635-2639.
24. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Т. 3. Пер. с англ. М.: Мир, 1988. С. 18-22.
25. К вопросу об образовании бисульфата графита в системах, содержащих графит, H_2SO_4 и окислитель / И.В. Никольская, Н.Е. Фадеева, К.Н. Семененко, В.В. Авдеев, Л.А. Моляки // Журнал общей химии. 1989. Т. 59. № 12. С. 2653-2659.
26. Дядин Ю.А. Графит и его соединения включения // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 6. № 10. С. 43-49.
27. Термическое расщепление продуктов разложения соединений внедрения графит-кислота в условиях ударного и линейного нагрева / Г.И. Тительман, С.В. Печкин, В.Н. Гельман, Г.Н. Тесакова и др. // Химия твердого топлива. 1991. №4. С. 79-84.
28. Янченко В.В., Семенцов Ю.И. Уплотнительные материалы из терморасширенного графита марки «Термографит» украинского производства // www.uaf.com.ua.
29. Изучение условий формирования порошкообразных материалов без применения полимерных связующих / А.Н. Антонов, В.А. Тимонин, С.Д. Федосеев, Л.Ф. Макевнина // Химия твердого топлива. 1984. № 1. С. 114-117.
30. Черныш И.Г., Никитин Ю.А., Левенталь Н.В. Исследование процесса формирования терморасширенного графита // Порошковая металлургия. 1991. № 6. С. 17-20.
31. Никитин Ю.А., Черныш И.Г., Пятковский М.Л. Оценка процесса формирования терморасширенного графита деформационно-спектральным методом // Цветные металлы. 1992. № 3. С. 38-40.
32. Примесные соединения в терморасширенном графите / М.Ю. Калашикова, В.Я. Беккер, Н.В. Бородулина, В.И. Карманов // Вестник ПГТУ. Проблемы современных материалов и технологий. Пермь, 2002. Вып. № 8. С. 127-133.
33. Серосодержащие соединения в терморасширенном графите / М.Ю. Калашикова, Л.А. Мошева, В.И. Карманов // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология: Сборник тезисов докладов 2-й Международной конференции. М.: Престо-РК, 2003. С. 116.
34. Коррозия стали 20Х13 в контакте с уплотнениями из терморасширенного графита и пути ее снижения / В.И. Кичигин, И.В. Петухов, М.Ю. Калашикова, О.Ю. Исаев // Вестник ПГТУ. Проблемы современных материалов и технологий. Пермь, 2003. Вып. № 9. С. 122-129.
35. Модифицированные уплотнения из терморасширенного графита / М.Ю. Белова, И.А. Малкова, Т.М. Кузинова, А.С. Кольшикин, О.Ю. Исаев // Арматуростроение. 2006. №3 (42). С. 67-71.
36. Графит // www.XuMuK.ru/encyklopedia.
37. Электрические свойства композиционных материалов на основе полипропилена и терморасширенного графита / Л.С. Семко, Р.Е. Попов, И.Г. Черныш // Пластические массы. 1996. № 6. С. 22-24.
38. Пластичные смазки на расширенном графите и различных дисперсионных средах / О.И. Уманская, А.А. Фаст, Р.Н. Абаджаева, Ю.Л. Ищук, А.А. Янив // Химия и технология топлив и масел. 1987. № 4. С. 14-15.
39. Использование терморасширенного графита при реакционном спекании керамики на основе карбида кремния / С.В. Беленко, П.А. Гуржияни, Б.М. Энельбаум // Порошковая металлургия. 1997. № 3-4 С. 123-128.
40. Синтез и изучение свойств палладиевых катализаторов на углеродных подложках из терморасширенного природного графита / Н.В. Чесноков, Б.Н. Кузнецов, Н.М. Микова, В.А. Финкельштейн // Вестник КрасГУ, 2004. С. 74-79.
41. Сорбция индустриального масла вспученным графитом / М.В. Савоськин, А.П. Ярошенко, В.Н. Мочалин, Б.В. Панченко // Журнал прикладной химии. 2003. Т. 76. Вып. 6. С. 936-938.
42. Формирование консолидированного слоя системы углеродный сорбент-нефть при сборе нефти с места аварийного разлива / Н.А. Самойлов, Р.Н. Хлесткин, М.И. Осипов, О.П. Чичирко // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77. Вып. 2. С. 328-334.
43. Упрочнение самопрессованного расширенного графита пироуглеродом / Р.Г. Аврбэ, О.П. Карпов, Л.М. Кондрашова, А.А. Мазаев // Журнал прикладной химии. 1996. Т. 69. Вып. 12. С. 2068-2070.