

УДК 661.666.2:620.197

І.Г. Черниш, Ю.О. Нікітін, С.І. Черниш,  
П.І. Лобода**ПРО ВПЛИВ МЕТОДІВ ДИСПЕРГУВАННЯ  
НА МІКРОСТРУКТУРУ І МОРФОЛОГІЮ  
ДИСПЕРСНИХ ЧАСТИНОК ПРИРОДНОГО  
ГРАФІТУ ТА ТЕРМОГРАФЕНІТУ****Вступ**

Різноманітність дисперсних систем, їх важливе прикладне значення зумовлюють необхідність вивчення їх властивостей і розробки методів фізико-хімічного керування властивостями на різних стадіях технологічних процесів одержання і переробки дисперсних систем. Особливого значення набувають ці дослідження для природного кристалічного графіту і термографеніту. Нова структурна форма графіту, яку одержують термохімічною обробкою кристалічної форми природного графіту, має багато довільних назв, але найчастіше використовують термін "терморозширений графіт", який запропоновано без детального наукового обґрунтування.

В [1, 2] проведено наукове обґрунтування і запропоновано термін "термографеніт" ("thermograpphenite"). Перевага цього терміну в тому, що в ньому враховані всі терміноелементи ("термо" + "граф" + "ен" + "іт"), які відповідають умовам одержання, вихідному продукту (графіт) і використанні суфікси, зокрема "ен", що характеризує структурні особливості матеріалу (наприклад, антрацен, овален), і "іт", який застосовується при утворенні іменників, якими позначають матеріал (наприклад, кубаніт, шунгіт тощо). Запропонований термін "термографеніт" характеризується точністю, однозначністю, короткістю, системністю і фіксованістю змісту, а тому він виконує не тільки номінативну функцію, але і функцію відображення змісту поняття. Дуже важливою перевагою є те, що термін "термографеніт" (ТРГ, а для міжнародного позначення – ТЕГ) буде повністю інтернаціональним і може увійти до міжнародного термінологічного фонду.

**Постановка задачі**

Дана стаття присвячена дослідженню взаємозв'язку методів диспергування і мікроструктури, морфології та розмірів частинок графіту і термографеніту.

**Об'єкти і методи дослідження**

Для одержання дисперсних форм графіту і термографеніту (рис. 1) використовують механічні і фізико-хімічні методи диспергування (рис. 2).

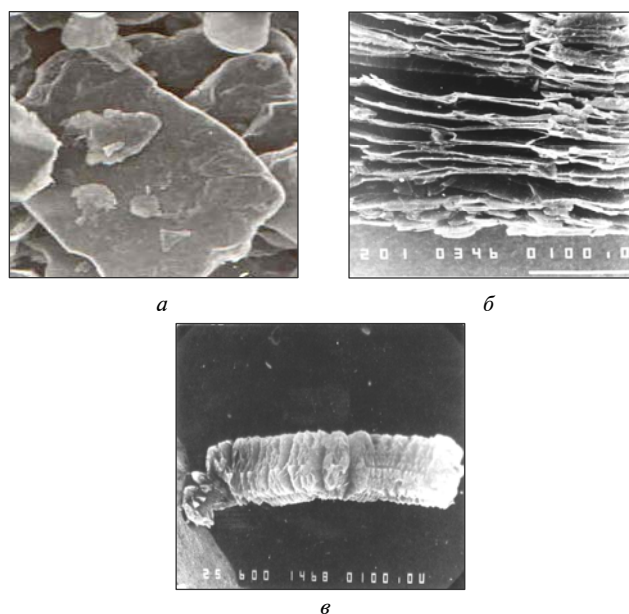


Рис. 1. Вигляд частинок: *a* – природного графіту ( $\times 20$ ); *б* – сполуки інтеркалювання графіту ( $\times 912$ ); *в* – термографеніту ( $\times 220$ )

Тонкодисперсні зразки природного графіту марок С-1, С-0, С-00 (їх інколи називають сухі колоїдні препарати) виготовлені Заваллівським графітовим комбінатом. Класичною технологією одержання цих порошків є надтонкий розмел у відповідному середовищі з використанням колоїдних, вібраційних та бісерних млинів. Але така технологія призводить до забруднення розмельних тіл та апаратури, а також до утворення великої кількості стоків. На Заваллівському графітовому комбінаті розроблена інша технологія – сухий розмел графіту марки ГАК-2 до необхідних розмірів частинок, який здійснюється в протитечійних повітряноструминних млинах під тиском стисненого повітря 6–8 атм. Подрібнений графіт уловлюють у циклонах і рукавних фільтрах [3]. Зразки термографеніту виготовляли за методикою, описаною в [1], використовуючи швидкісну термообробку (термоудар) сполук інтеркалювання графіту (СІГ). Для дослідження були використані зразки графіту марки С-00, одержаного Заваллівським графітовим комбінатом, та лабораторні зразки термографеніту, який потім дис-

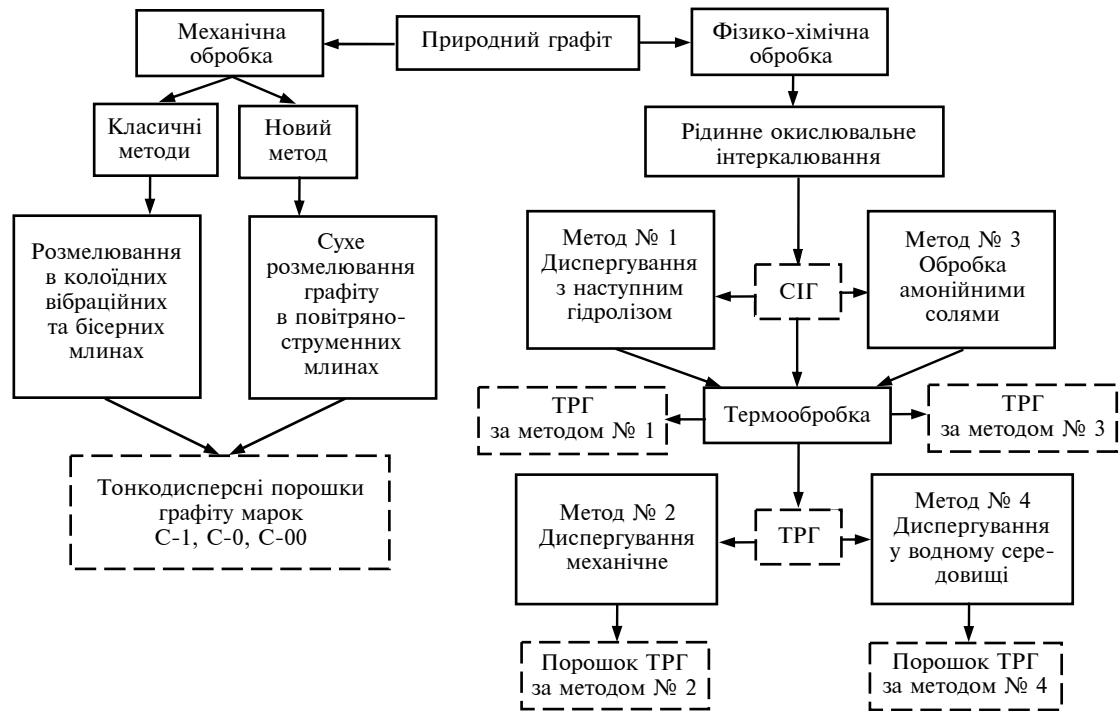


Рис. 2. Схема одержання дисперсних зразків природного графіту і термографітену

пергували різними методами. Зразки досліджувались за допомогою електронного сканувального мікроскопа JSM-35, автоматичного структурного аналізатора “Eriquant” та приладу “Neophot-2”.

### Експериментальні результати і їх обговорення

Оскільки сухі колоїдні графітові препарати і, зокрема, марка С-00 у промислових обсягах використовується для одержання дисперсій колоїдно-графітових препаратів (КГП) у мастильно-охолоджувальних рідинах, то для них важливою характеристикою є розмір частинок і їх процентне співвідношення (рис. 3).

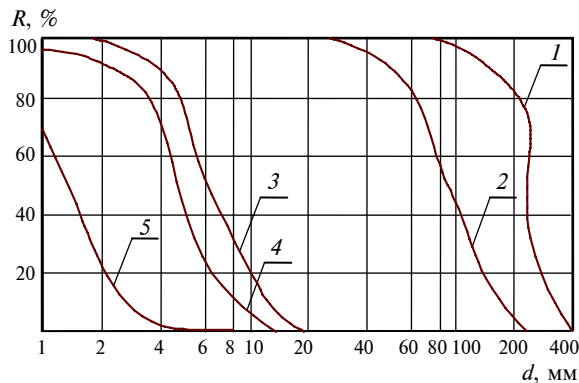


Рис. 3. Гранулометричний склад графіту різних марок: 1 – ГСМ-1; 2 – ГАК-2; 3 – С-1; 4 – С-0; 5 – С-00

Для графіту марки С-00 близько 58 % частинок мають розмір 1 мкм. Мікроструктура частинок цієї марки графіту характеризується сферичною формою і тільки незначна має неправильну форму (рис. 4).

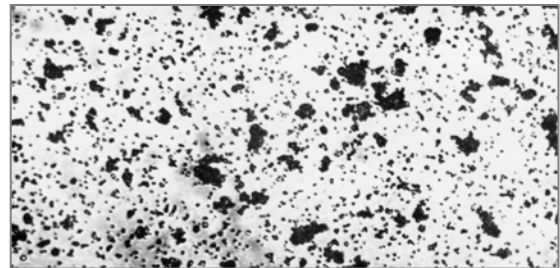


Рис. 4. Мікроструктура графіту марки С-00 (× 800)

Мікроструктура зразків ТРГ (рис. 5), одержаних за методами № 1 і № 2 (див. рис. 2) відрізняються тим, що зразки (рис. 5,а) являють собою дисперсні фрагменти частинок ТРГ розміром до 10 мкм, тоді як зразки, отримані механічним диспергуванням частинок ТРГ (рис. 5,б), мають частинки неправильної форми і менших розмірів (до 8 мкм).

Це підтверджується також і морфологічними дослідженнями (рис. 6). Одержання диспергованого ТРГ за методом № 3 має свої особливості через вплив концентрації амонійної солі на морфологічні зміни утворених частинок

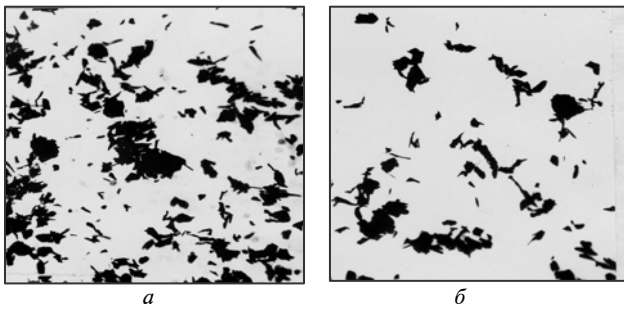


Рис. 5. Мікроструктура термографеніту, одержаного: *a* – за методом № 1 ( $\times 100$ ); *б* – за методом № 2 ( $\times 100$ )

ТРГ. При обробці СІГ незначною кількістю амонійної солі при термоударі утворюються фрагменти частинок ТРГ, крупніші і глобулярніші, а значна концентрація амонійної солі сприяє утворенню дрібних пластинок із рваними краями (рис. 7). Це пояснюється тим, що при термоударі (швидкісному нагріву СІГ) утворюється великий об'єм парогазових продуктів дисоціації амонійної солі, які інтенсивно руйнують частинки утвореного ТРГ.

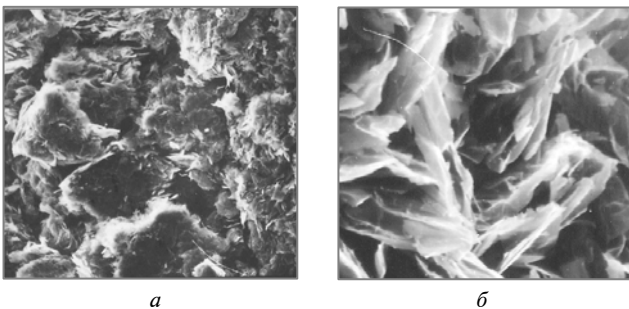


Рис. 6. Морфологія частинок термографеніту, одержаного за методом: *a* – № 1; *б* – № 2

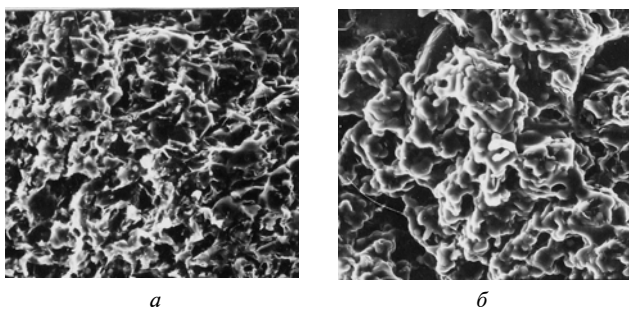


Рис. 7. Морфологія частинок термографеніту, одержаного за методом № 3: *a* – співвідношення СІГ:(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> = 1:3,2; *б* – співвідношення СІГ:(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> = 1:7,6

Дослідження мікроструктури, розміру і морфології частинок ТРГ, одержаних методами № 1–3, показали можливість регулювати структурними і морфологічними показниками дисперсного ТРГ, що значно розширює сферу

його застосування в створенні композиційних матеріалів нового покоління.

В той же час ТРГ завдяки високій хімічній інертності і термостійкості широко використовується як ущільнювач для головок двигунів [4], в апаратах нафтогазової промисловості [1] тощо.

Але при виготовленні виробів із ТРГ методами прокатки і пресування важливою умовою є одержання такої форми і розмірів частинок ТРГ, які б дозволили використовувати в технологічному процесі автоматичні дозувальні пристрої, а також унеможливили, що особливо актуально, розшарування спресованих або прокатаних виробів. Можливості розшарування є значним недоліком технологічного процесу формування спресованих виробів і основним джерелом утворення браку. Крім того, термографеніт, маючи низьку насипну щільність, черв'якоподібну форму частинок і розвинуту поверхню частинок, потребує використання громіздкого пресового устаткування (особливо при пресуванні виробів значних розмірів), а також неможливості рівномірного завантаження прес-форми через самоущільнення частинок ТРГ.

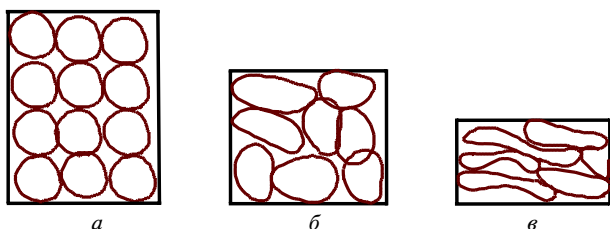
У літературі, і, зокрема, патентній [5, 6], пропонується ущільнення частинок ТРГ зануренням в інертну щодо графіту рідину, яка здатна змочувати принаймні поверхневу графітну масу. Цю масу перемішують у рідині протягом достатнього часу, в результаті чого графітна маса стискається з підвищенням її щільності і утворюються графітні частинки, які потім відокремлюють від рідини і висушують. Насипна щільність графітних частинок за таких умов збільшується в 10 разів. Але за цією методикою, незважаючи на збільшення насипної щільності, при перемішуванні відбувається захоплення повітря в масі частинки і при формуванні виробів підвищується ймовірність до можливого розшарування.

Нами запропоновано метод одержання порошку ТРГ, який має добру плинність, змочуванням графіту деаерованою водою при тиску  $10^{-1}$ – $10^{-4}$  атм. А після обезводнення на вакуум-фільтрі до рН водної витяжки 5,4–6,0 здійснювали багаторазову промивку (3–5 разів), причому для першої промивки використовували 0,5%-ний деаерований водний розчин етилового спирту. Найбільш оптимальні параметри процесу одержання порошку термографеніту і його основні властивості наведені в таблиці.

Таблиця. Умови утворення і основні показники порошку термографеніту

Кількість промивок	Тиск, атм	pH водної витяжки	Насипна щільність, г/л	Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г	Плинність, г/с	Масовий вміст сірки, %	Розмір частинок, мкм	Вигляд форми частинок	Характеристика спресованого порошку
Три	0,5	4,8	26,5	38,0	0,140	0,11	39–41	Черв'яко-подібна	Розшарований
	$7 \cdot 10^{-3}$	5,4	32,0	31,4	0,102	0,06	14–17	Сферична	Нерозшарований
Чотири	0,5	4,85	28,0	39,5	0,140	0,09	29–31	Овальна	Розшарований
	$7 \cdot 10^{-3}$	5,6	32,0	31,0	0,109	0,05	13–17	Сферична	Нерозшарований
П'ять	0,5	5,0	28,5	39,8	0,142	0,08	28–31	Овальна	Розшарований
	$7 \cdot 10^{-3}$	5,7	32,3	34,9	0,110	0,045	13–17	Сферична	Нерозшарований

Із даних таблиці видно, що вже після третьої промивки при тиску  $7 \cdot 10^{-3}$  атм, який є оптимальний і для наступних промивок, досягається оптимальна рН водної витяжки, насипна щільність, розмір частинок, плинність порошку, зменшується вміст сірки і, головне, – частинки мають сферичну форму, а спресовані з них зразки не розшаровуються.

Рис. 8. Послідовні стадії пресування частинок термографеніту: а –  $P = P_0 = 0$ ; б –  $P = P_1$ ; в –  $P = P_2$ 

Порошки сферичної форми забезпечують щільне укладання при заповненні прес-форм, а несферичність порошоків відповідно зменшує

щільність укладання [7]. Для пластичних матеріалів, яким є термографеніт, подальше ущільнення буде проходити переважно за рахунок деформації частинок (рис. 8), причому спочатку вона обмежена приконттактними ділянками (рис. 8,б), а потім поширюється в глибину частинок (рис. 8,в). Використання порошоків сферичної форми дає змогу різко зменшити розшарування спресованих виробів при їх формуванні і наступної, при необхідності, термообробки.

## Висновки

Використання різних методів диспергування графіту та термографеніту забезпечує отримання частинок різної мікроструктури, морфології і розмірів, а це, у свою чергу, дає змогу розширити діапазон застосування цих дисперсних частинок для одержання нового класу композиційних матеріалів як конструкційного, так і функціонального призначення.

И.Г. Черныш, Ю.А. Никитин, С.И. Черныш,  
П.И. Лобода

О ВЛИЯНИИ МЕТОДОВ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ  
НА МИКРОСТРУКТУРУ И МОРФОЛОГИЮ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ ПРИРОДНОГО ГРАФИТА И ТЕРМОГРАФЕНИТА

Проанализировано и экспериментально исследовано образование дисперсных частиц графита и термографенита при использовании механических и физико-химических методов диспергирования. Предложен новый метод получения частиц термографенита сферической формы, что обеспечивает прессование и прокатку без расслоения изделий.

I.G. Chernysh, Yu.O. Nikitin, S.I. Chernysh,  
P.I. Loboda

ON THE INFLUENCE OF THE DISPERSED METHODS ON MICROSTRUCTURE AND MORPHOLOGY OF THE DISPERSED PARTICLES OF NATURAL GRAPHITE AND THERMOGRAPHENITE

The study addresses the formation of graphite dispersed particles and thermographene from the perspective of mechanical and physical-chemical dispersed methods. In particular, this new proposed method of the spherical shaped particles formation of thermographene ensures pressing and items rolling without stratifications.

1. *Черныш И.Г., Карпов И.И., Приходько Г.П., Шай В.М.* Физико-химические свойства графита и его соединений. – К.: Наук. думка. – 1990. – 200 с.
2. *Черныш И.Г.* Сучасний стан термінології розширеного графіту // Вісник ЖІТІ. Технічні науки. – 2000. – № 12. – С. 25–28.
3. *Зяц М.М.* Виробництво графіту Заваллівського родовища // Хімічна промисловість України. – 1994. – № 4. – С. 9–18.
4. *Черныш И.Г.* Експлуатаційні матеріали транспортних засобів: Навч. посіб. – Житомир: ЖІТІ, 1998. – 264 с.
5. *Патент Великобританії № 2077246, кл. С 01В 31/02.* Спосіб одержання формувальних пластичних графітових гранул. – Fukubi Samical Indust со Ltd (Японія), 1981.
6. *Заявка ФРГ № 3117567, МКИ С01В 31/04.* Спосіб обробки формувальних, згинаючих графітових елементів і виготовлення із них формованих виробів. – Fukubi Samical Indust со Ltd (Японія), 1982.
7. *Скоруход В.В.* Порошковые материалы на основе тугоплавких металлов и сплавов. – К.: Техніка, 1982. – 1687 с.

Рекомендована Радою  
інженерно-хімічного факультету  
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції  
26 листопада 2007 року