

УДК 661.666.2

## Новые высокопрочные углеродные материалы для традиционных технологий

В. И. Костиков, В. М. Самойлов, Н. Ю. Бейлина, Б. Г. Остронов

*ВАЛЕРИЙ ИВАНОВИЧ КОСТИКОВ* — член-корреспондент РАН, доктор технических наук, профессор, директор ФГУП «НИИГрафит». Область научных интересов: высокотемпературные углеродные материалы, углеродные волокна, композиционные материалы на основе углерода.

*ВЛАДИМИР МАРКОВИЧ САМОЙЛОВ* — кандидат технических наук, начальник лаборатории ФГУП «НИИГрафит». Область научных интересов: структура, технология и применение тонкозернистых графитов. E-mail [v\\_samoylov@mtu-net.ru](mailto:v_samoylov@mtu-net.ru)

*НАТАЛЬЯ ЮРЬЕВНА БЕЙЛИНА* — доктор технических наук, заместитель директора ФГУП «НИИГрафит». Область научных интересов: сырьевые материалы для получения углеродных материалов, в том числе композиционных.

*БОРИС ГРИГОРЬЕВИЧ ОСТРОНОВ* — кандидат технических наук, начальник отдела ФГУП «НИИГрафит». Область научных интересов: структура, технология получения и применение графитов с изотропной структурой.

111524 Москва, Электродная ул., д. 2, ФГУП «НИИГрафит», тел. (095)176-13-06, факс (095)176-12-63, E-mail [mail@niigrf.ru](mailto:mail@niigrf.ru)

Для целого ряда наукоемких отраслей современной промышленности практически незаменимыми конструкционными материалами служат высококачественные искусственные графиты. Основными областями их применения являются производств полупроводниковых материалов и интегральных микросхем (нагреватели подложки, пьедесталы, контейнеры и т.д.); атомная энергетика (графитная кладка, кольца, ТВЭЛ и т.д.); черная и цветная металлургия (тигли, нагреватели, электроды, контейнеры, кристаллизаторы, изложницы и другая технологическая оснастка); производство стекла, керамики и алмазного инструмента (оснастка для горячего прессования, штампы, держатели и т.д.), авиакосмическая техника (детали реактивных турбин и ракетных двигателей), точное машиностроение и металлообработка (подшипники, электроды-инструменты для электроэрозионной обработки металлов и сплавов), химическая промышленность (детали и футеровка химических аппаратов) и т.д. [1—15].

Для материально-технического обеспечения указанных отраслей промышленности требуются конструкционные графиты нового поколения, отличающиеся повышенными эксплуатационными свойствами в сочетании с высокой структурной однородностью, выпускаемые в виде заготовок увеличенных габаритов.

### Общие сведения об искусственных графитах

По своей структурно-химической природе искусственные графиты — это поликристаллические углеродные материалы, обладающие весьма сложной надкристаллитной структурой и разветвленной системой пор [3—5, 16—18]. Их базисной структурной единицей является углеродный (по современной терминологии

— графеновый) слой [4, 5]. В отличие от низкотемпературных углеродных материалов искусственные графиты характеризуются высокой степенью трехмерного упорядочения соседних слоев [4, 5]. Пакеты трехмерно ориентированных углеродных слоев объединены в кристаллиты [4, 5], размеры которых могут быть определены методом рентгеноструктурного анализа. Соседние кристаллиты имеют преимущественную ориентацию — микротекстуру [18, 19], даже если сам материал получен методом изостатического прессования и является макроизотропным [20]. Физико-механические свойства искусственных графитов определяются особенностями кристаллической структуры на микро- и макроуровне, которая, в свою очередь, зависит от природы и качества исходного сырья и технологии изготовления графитов [4—6, 17—23].

В основу существующей классификации современных искусственных графитов положен размер зерна [2—5]. Графит не является самоспекающимся материалом, так как имеет низкие значения коэффициента самодиффузии даже при температурах обработки 2000—3000 °С [24].

Классическая технологическая схема производства искусственного графита включает технологические операции подготовки наполнителя и связующего из сырьевых материалов, смешивание композиции, формование заготовок, их обжиг и графитацию [2—8, 10, 25—28]. Размеры зерна графита, как правило, определяются размерами частиц наполнителя [2—5].

Ниже дана краткая справка о развитии производства искусственных графитов.

История развития производства углеродных материалов насчитывает пять поколений (классов) искусствен-

Таблица 1

## Классы искусственных графитов

Искусственные графиты	Средний размер зерна, мкм	Способ формования заготовок	Отечественные марки графитов
Крупнозернистые	500—3000	Прошивное прессование	Электроды, ЭГ
Среднезернистые	150—500	Прошивное прессование, прессование в матрицу	В-1, ГМЗ, ППГ
Мелкозернистые	30—150	Прессование в матрицу	АРВ, МГ, МПГ
Мелкозернистые изотропные	30—150	Изостатическое прессование	МИГ-1
Тонкозернистые	1—30	Прессование в матрицу, изостатическое прессование	МИГ-2

ных графитов, различающихся по особенностям технологии их изготовления и размерам зерна (табл. 1).

К первому поколению следует отнести электроды — крупнозернистые графиты с размерами зерна 500—3000 мкм, получаемые прошивным прессованием. Технология производства этих графитов существует более 100 лет [8, 10, 14, 25]. Ко второму поколению относятся среднезернистые искусственные графиты, получаемые как прошивным прессованием, так и прессованием в матрицу, с размерами зерна 150—500 мкм [3—5]. Технология производства таких материалов существует более 50-ти лет, ее развитие было обусловлено бурным прогрессом в металлургии и ядерной энергетике [2—5]. Третье поколение — это мелкозернистые графиты с размерами зерна 30—150 мкм, получаемые путем прессования пресс-порошков в матрицу [4, 5]. Технология изготовления этих материалов разработана 30—40 лет тому назад, она обеспечивает получение искусственных графитов с повышенными физико-механическими характеристиками и высокой эксплуатационной стойкостью [4, 5]. Около 30 лет назад в связи с возросшими потребностями ряда отраслей, в первую очередь полупроводниковой промышленности и металлургии, в производстве крупногабаритных заготовок высокоплотных искусственных графитов был осуществлен переход к принципиально новой технологии формования заготовок — изостатическому прессованию [26—28]. Эта технология позволяет получать крупногабаритные заготовки (до 500 мм в диаметре и до 1000 мм в длину) изотропных мелкозернистых искусственных графитов. Следует отметить, что в последние десятилетия резко расширилась номенклатура и повысилось качество серийно выпускаемых за рубежом искусственных графитов, в основном за счет появления на рынке значительного количества марок мелкозернистых и тонкозернистых графитов, отвечающих требованиям различных областей науки и техники [26—28].

Более десяти лет назад рядом ведущих фирм-производителей (POCO Graphite Inc., UCAR, Ultra Carbon Corp., Great Lakes Carbon Corp., Toyo Tanso, Ividen, Le Carbone-Lorraine, SGL Carbone Groop и др.) был освоен выпуск искусственных графитов пятого поколения — тонкозернистых графитов с размерами зерна от 1 до 30 мкм [23, 26—28]. По физико-механическим характеристикам эти углеродные материалы превосходят конструкционные графиты предшествующих поколений [26—29]. Из них изготавливают детали, соответствующие высокому классу шеро-

ховатости поверхности (чистоты обработки), при достаточно больших скоростях механической обработки [26]. Низкая окисляемость тонкозернистых графитов, обусловленная снижением среднего размера пор до 0,1—0,5 мкм, позволяет повысить температуру, при которой возможна длительная эксплуатация графитовых деталей и изделий, с 300 до 500 °С в окислительной среде и с 2000 до 2400 °С в инертной среде [22, 26].

Технология изготовления искусственных графитов всех классов непрерывно совершенствуется, главным образом, в направлении повышения их эксплуатационных характеристик и увеличения габаритов заготовок [5, 14]. Различаются графиты и по стоимости: если стоимость графитов первого поколения составляла 1—2 долл./кг, то для графитов четвертого поколения она возросла до 50—100 долл./кг, а для графитов пятого поколения — от 100 до 200 долл./кг.

В России производство конструкционных графитов осуществлялось на базе электродных заводов, а в качестве сырья использовались продукты переработки нефти и угля. Производимые на основе специального кокса КНПС отечественные графиты — среднезернистый ядерный графит РБМК, графит В-1, высшие сорта мелкозернистых графитов класса МПГ — по свойствам не уступали и даже превосходили серийно выпускаемые графиты зарубежного производства [2—5, 26—31]. Надо сказать, что задача получения мелкозернистых и тонкозернистых искусственных графитов в виде крупногабаритных заготовок первоначально не ставилась. Потребности в плотном мелкозернистом графите с повышенным уровнем прочностных свойств удовлетворялись за счет использования графитов класса МПГ, получаемых на основе непрокаленного кокса, выпускавшихся в достаточном объеме в заготовках с габаритами порядка 220×220×100 мм [4, 5, 14, 30]. Попытки увеличить габариты заготовок в рамках существующих технологических процессов успеха не имели.

Работы по созданию изостатического графита МИГ-1 [31] в России проводились в 1989—1994 гг. с учетом роста потребностей в крупногабаритных заготовках мелкозернистых графитов. По техническому заданию ФГУП «НИИграфит» был создан изостат, впервые в России позволивший формовать заготовки мелкозернистого графита диаметром до 350 мм и высотой до 1200 мм. Отработана технология изостатического прессования. Полученный изостатический графит МИГ-1 по уровню свойств соответствовал мелко-

зернистым графитам класса АРВ и МГ [32], однако уступал современным зарубежным тонкозернистым графитам.

С наступлением экономического кризиса в России производство конструкционных графитов в нашей стране было практически свернуто. Прекращено производство важнейших сырьевых материалов, не выделяются средства на обновление производственной базы и на освоение новых, более сложных технологических процессов, требующих длительной и дорогостоящей научно-технической отработки.

Вместе с тем в сложившейся ситуации возникла острая необходимость в создании новых графитов в России, что в перспективе позволило бы не только удовлетворять растущие потребности высокотехнологичных производств, но и экспортировать конкурентоспособную продукцию в виде материалов и изделий.

В последнее десятилетие в ФГУП «НИИГрафит» были проведены фундаментальные исследования, направленные на выявление взаимосвязи структурных характеристик и основных эксплуатационных свойств искусственных графитов. Разработаны процессы получения новых специальных сырьевых материалов и ряд технологических приемов направленного формирования структуры, позволяющих получать новые марки конструкционных графитов с высокой однородностью структуры и с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

#### Оценка эксплуатационных свойств современных искусственных графитов

Рассмотрим изменение важнейших эксплуатационных свойств макроизотропных искусственных графитов при уменьшении средних размеров зерна от 3000 до 1 мкм. Плотность современных искусственных графитов варьируется в пределах 1,6–1,9 г/см<sup>3</sup>, однако для большинства промышленных марок графита она составляет 1,7–1,8 г/см<sup>3</sup> [5, 14, 26].

На рис. 1 приведены зависимости усредненных значений прочности и модуля упругости от средних размеров зерна наполнителя  $\delta_c$ . Для исключения влияния различий в плотности графитов значения прочности  $\sigma$  и модуля упругости  $E$  приведены к значениям для материала с нулевой пористостью ( $\sigma^0$  и  $E^0$ , соответственно) по известным соотношениям [5]:

$$\sigma^0 = \sigma / (1 - \varepsilon) \quad (1)$$

$$E^0 = E / (1 - \varepsilon) \quad (2)$$

где  $\varepsilon$  — доля пористости в объеме материала, равная  $(d - d_k)/d$ ;  $d = 2,26$  г/см<sup>3</sup> — рентгеновская плотность графита;  $d_k$  — кажущаяся плотность графита.

С уменьшением размеров частиц наполнителя от 3000 до 1 мкм прочность графитов при сжатии, изгибе и разрыве увеличивается в 5–6 раз, а модуль упругости — в 2 раза.

Количественная оценка размеров дефектов, инициирующих разрушение искусственных графитов различных классов, проведенная с применением уравнения Гриффита (Griffith), показывает, что факторы, определяющие размер таких дефектов, изменяются при переходе от крупнозернистого наполнителя к тонкозернистому [33]. При средних размерах зерна более 150 мкм размеры дефектов, инициирующих разрушение, соизмеримы со средними или максимальными размерами частиц наполнителя [33, 34]. В интервале размеров зерна наполнителя от 30 до 150 мкм размеры дефектов соизмеримы с максимальными размерами частиц наполнителя или превышают их. Для тонкозернистых искусственных графитов с размерами зерна менее 30 мкм размеры дефектов, инициирующих разрушение, превышают максимальные размеры частиц наполнителя и предположительно соответствуют размерам частиц пресс-порошка [33].

Другим не менее важным свойством, обнаруживающим сильную зависимость от размеров зерна, является коэффициент термического расширения (КТР). Соответствующая зависимость приведена на рис. 2а. При снижении размеров зерна от 3000 до 1 мкм КТР возрастает от 2,2 до  $8,0 \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup> [35]. Обращаем внимание, что зависимость КТР для искусственных графитов от размеров зерна является достаточно уникальной: такой зависимости не наблюдается для керамических материалов (корунд и др.), металлов и углепластиков [36, 37].

В случае термического расширения графита, помимо размера зерна, важную роль играет тип напол-

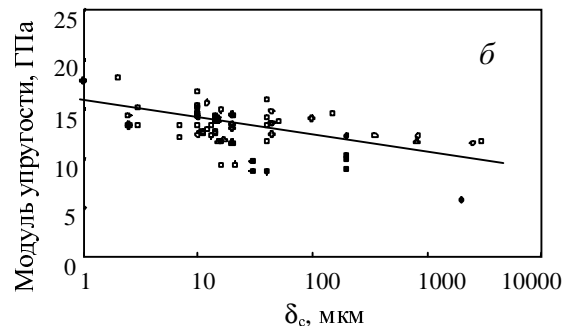
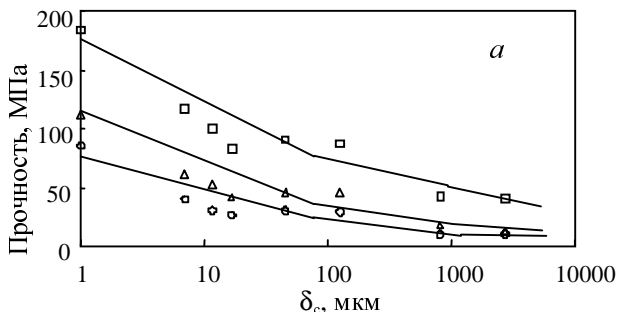
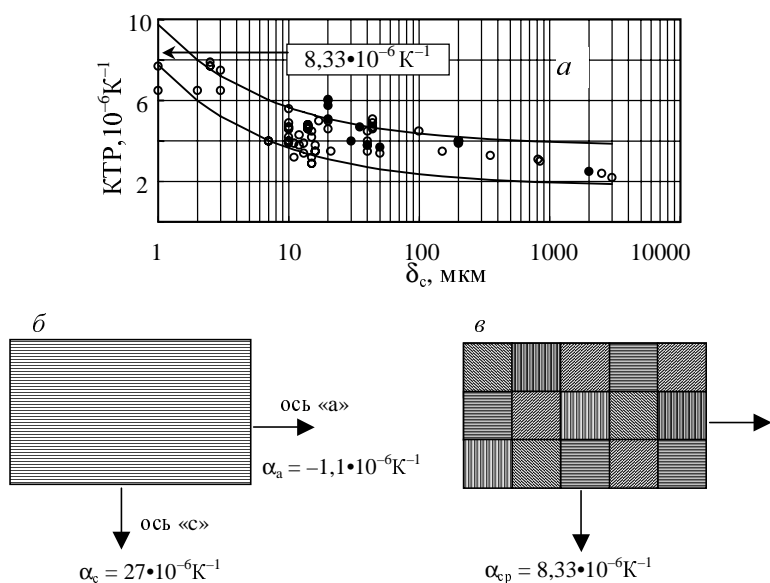


Рис. 1. Зависимость прочности (а) и модуля упругости (б) от средних размеров  $\delta_c$  зерна наполнителя для различных классов искусственных графитов.

На рис. 1а:  $\circ$  — прочность на разрыв;  $\Delta$  — прочность на изгиб;  $\square$  — прочность на сжатие; на рис. 1б:  $\circ$  — графит зарубежного производства,  $\bullet$  — графит отечественного производства



**Рис. 2.** Зависимость экспериментальных значений коэффициента термического расширения (в интервале 300–500 К) искусственных графитов от среднего размера зерна наполнителя (*а*) и термическое расширение монокристаллического (*б*) и изотропного поликристаллического графита (*в*).

○ — графит зарубежного производства; ● — графит отечественного производства. Значение  $8,33 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  — теоретический предел для изотропного поликристалла графита

нителя, а точнее, его микротекстурированность [19, 20]. Известно [5], что высокотекстурированные наполнители (игольчатый кокс) позволяют получать графиты с низким КТР (нижняя граница значений КТР на рис. 2*а*) и материалы с микротекстурой, приближающейся к изотропной, такие как кокс КНПС — графиты с повышенным КТР (верхняя граница значений КТР на рис. 2*а*).

Для объяснения полученной зависимости рассмотрим КТР монокристалла графита, когда значения КТР известны [38] и в температурном интервале 20–200 К составляют:  $\alpha_a = -1,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  и  $\alpha_c = 27,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  вдоль оси «а» и вдоль оси «с», соответственно (см. рис. 2*б*).

Для поликристаллических искусственных графитов значения КТР, измеренные dilatометрическими методами на макрообразцах длиной 30–100 мм, всегда оказываются меньше значений, измеренных рентгеновским методом по тепловому расширению кристаллической решетки [3, 5, 40, 41]. Эта особенность связана с явлением аккомодации термического расширения, характерного для поликристаллических графитов [20, 40–42]. В процессе охлаждения графита после графитации из-за высокой анизотропии термического расширения кристаллической решетки графита [2–5] в объеме материала возникают специфические межкристаллитные щелевидные поры, так называемые трещины Мрозовского, имеющие размеры порядка 20–30 нм [2, 3, 20, 39–42]. При последующем нагревании возникает эффект «аккомодации» — термическое расширение кристаллической решетки частично поглощается этими порами [2, 3, 20, 39–42].

Для гипотетического беспористого и изотропного поликристалла графита с идеально связанными кри-

сталлитами (см. рис. 2*в*) измеряемое значение КТР ( $\alpha_{cp}$ ) будет соответствовать среднему КТР для случая аксиальной симметрии кристаллической решетки [2, 3]:

$$\alpha_{cp} = \frac{\alpha_v}{3} = \frac{2\alpha_a + \alpha_c}{3} = 8,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \quad (3)$$

Как видно из рис. 2*а*, полученное значение  $\alpha_{cp}$  весьма близко к значениям КТР для графита с размерами зерна порядка 1 мкм [35].

Что касается теплопроводности и электропроводности искусственных графитов, то зависимость этих свойств от размеров зерна выражена слабо или вообще отсутствует, так как эти свойства графитов в большей мере определяются степенью совершенства кристаллической структуры и «связностью» получаемого материала [2–6]. При уменьшении размеров зерна наполнителя от 3000 до 1 мкм устойчивость искусственных графитов к окислению повышается. Для тонкозернистых графитов температура начала окисления на воздухе возрастает с 400 до 500 °С [26], что обусловлено снижением среднего размера пор [23].

Таким образом, уменьшение размеров зерна наполнителя позволяет повышать такие важные эксплуатационные свойства, как прочность, модуль упругости и устойчивость материалов к окислению. С другой стороны, имеющаяся тенденция к росту коэффициента термического расширения является негативной, так как ведет к снижению термостойкости материала. Управлять такими свойствами, как КТР, тепло- и электропроводность, можно путем регулирования как микроструктуры, так и макроструктуры производимых графитов. Особое значение при этом приобретает выбор сырьевых материалов с высокой способностью к графитации и заданной микротекстурой.

### Технологические аспекты получения высокопрочных искусственных графитов

#### Разработка новых сырьевых материалов

В качестве наполнителей для производства искусственных графитов используются коксы с различной структурой [14, 43–49]. На рис. 3 представлены электронные микрофотографии кокса с игольчатой структурой, новых коксов со структурой, близкой к изотропной, а также мезофазного пека. Как известно, игольчатые коксы, обладающие высокой способностью к графитации, применяются в производстве графитов с низким коэффициентом термического расширения и высокой теплопроводностью, а также для изготовления электродов [46]. Коксы с изотропной структурой обеспечивают получение конструкционных графитов с повышенным уровнем прочности и высокой радиационной стабильностью [5]. Мезофазные пеки и выделенные из них микросферы рассматриваются как перспективные наполнители для получения однокомпонентных тонкозернистых углеродных материалов с повышенной однородностью и максимальными для

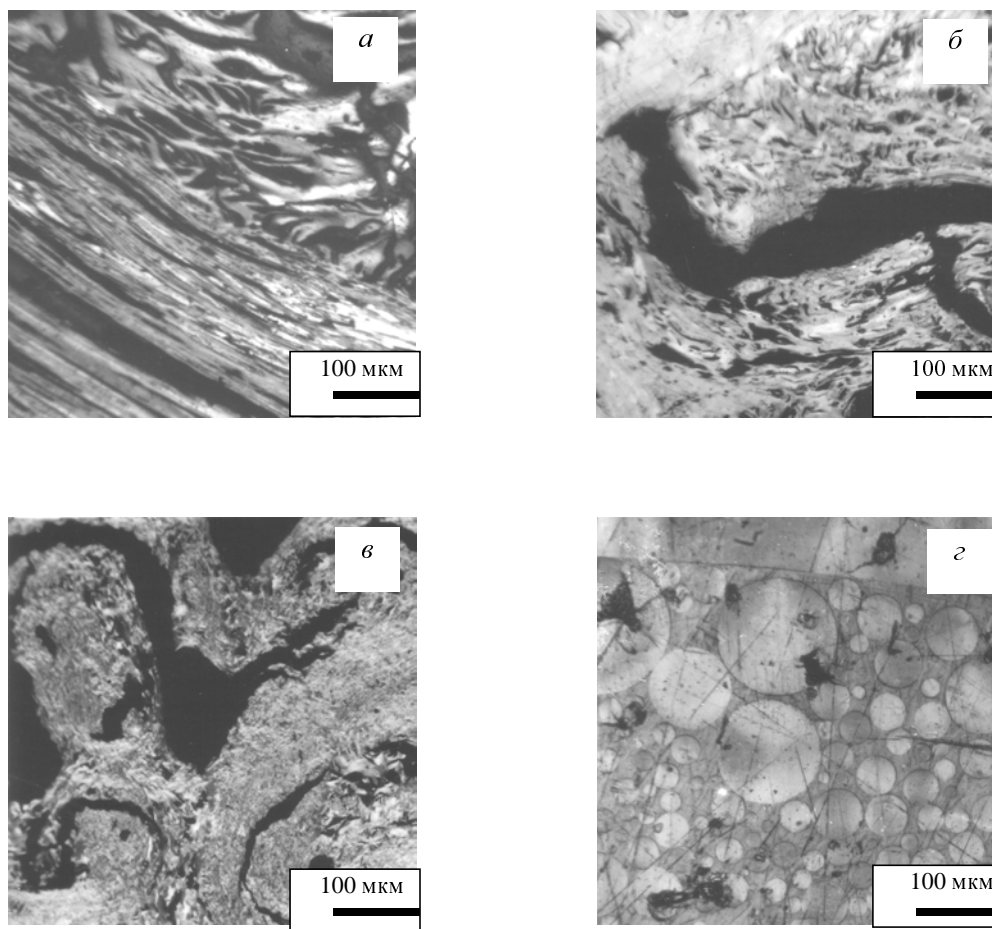


Рис. 3. Электронные микрофотографии поверхности шлифов наполнителей с различной структурой (увеличение 100х):

а — игольчатый кокс; б — пековый кокс с изотропной структурой; в — сланцевый кокс; г — мезофазный пек

искусственных графитов физико-механическими характеристиками [50—52].

Большинство марок ранее разработанных отечественных конструкционных графитов базировалось на использовании кокса КНПС с изотропной структурой. Однако производство этого кокса в 1990-е годы было полностью прекращено по экономическим причинам. Инициированные сложившейся ситуацией исследования в области сырьевых материалов велись по трем направлениям, ориентированным на обеспечение производства высокоплотных и высокопрочных искусственных графитов.

Одним из перспективных наполнителей для получения высококачественного графита является пековый кокс, аналогичной коксу КНПС, с псевдоизотропной структурой, получаемый на основе высокотемпературного каменноугольного пека с температурой размягчения выше 140 °С. Пековый кокс может стать альтернативным сырьем для производства мелкозернистых графитов [47, 48].

Во ФГУП «НИИграфит» разработана технология коксования каменноугольного пека в периодическом режиме, позволяющая получать в промышленных обжиговых печах стабильные по выходу летучих веществ и структурным параметрам партии специального пекового кокса. Разработаны технологический регламент

и технические условия на специальный непрокаленный пековый кокс. Выпущены опытные партии пекового кокса и мелко- и среднезернистого графитов на его основе.

В табл. 2 представлены свойства коксов, используемых в качестве наполнителей графитов. Кокс, регламентируемый ТУ ФГУП «НИИграфит», полностью удовлетворяет техническим требованиям на коксы, применяемые для изготовления плотных и прочных графитов. Механические характеристики этого кокса (структурная прочность, прессовая добротность) близки к аналогичным показателям кокса КНПС.

Коксы, выпускаемые на предприятии «Виру Илитэстус» (Эстония), производятся на основе остатка атмосферной дистилляции сланцевой смолы путем проведения термической и термоокислительной поликонденсации в промышленных кубах. Эти коксы по основным показателям качества (истинная плотность, показатель микроструктуры, усадки, прессовые характеристики, рентгеноструктурные параметры) отличаются от рядового смоляного кокса, используемого в электродной промышленности и в производстве некоторых марок конструкционных графитов. По всем перечисленным характеристикам, включая оценку микроструктуры, они относятся к изотропным материалам (см. рис. 3б) [49].

Таблица 2

**Новые виды наполнителей графитов — коксов с изотропной структурой.**

Для сравнения представлен ранее производимый кокс КНПС

Характеристики	Пековый кокс из высокотемпературного пека ТУ ФГУП «НИИГрафит» 48-4807-298-01	Кокс из окисленной сланцевой смолы производства «Виру Илитэстус», E10528765	Пековый кокс промышленный, ГОСТ 3213	Кокс КНПС промышленный, ГОСТ 22898
Истинная плотность, г/см <sup>3</sup>	2,04—2,06	2,04—2,08	2,06	2,04—2,08
Содержание серы, %(масс.)	0,25	0,36	0,31	0,20
Содержание золы, %(масс.)	0,25	0,3	0,28	0,15
Содержание летучих веществ, %(масс.)	3,50	3,0—6,0	1,05	3,0—6,0
Микроструктура, балл	2,2	2,0—2,5	2,5	1,9—2,0
Изменение объема, % в интервале 20—1300 °С	—(25—27)	—(25—30)	—(18—20)	—(22—27)
1300—2400 °С	—2,0 + 1,0	—(1,9—2,0)	—1,0 + 2,0	—(1,9—2,0)

Таблица 3

**Конструкционные искусственные графиты, получаемые на основе перспективных сырьевых материалов (без пековой пропитки)**

Свойства	Среднезернистый графит из непрокаленного пекового кокса	Мелкозернистый графит из непрокаленного пекового кокса	Среднезернистый графит на основе непрокаленного смоляного кокса из окисленного сырья	Тонкозернистый графит из мезофазных пеков (выделенных микросфер)
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,85—1,88	1,80—1,85	1,77	1,90—1,92
Предел прочности на сжатие, МПа	77—80	94—130	75	180—185
Предел прочности на изгиб, МПа	35—40	50—60	35	90—100
Удельное электрическое сопротивление, мкОм · м	8—10	12—14	10	—
Теплопроводность, Вт/(м · К)	130—150	95—110	120	120

Свойства графитов, полученных на основе этих коксов, приведены в табл. 3. Все представленные графиты имеют большую плотность и хорошие прочностные характеристики, что показывает высокие потенциальные возможности коксов для производства конструкционных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Особенно эффективны как наполнители мезофазные пеки. Из изотропного каменноугольного пека методом специальной термической обработки в атмосфере инертного газа получают мезофазные порошки с высоким содержанием углерода (93—93,5%) и летучих продуктов (8—12%) с контролируемым размером частиц 10—15 мкм. Такие порошки являются самосвязывающимися и не требуют добавки связующего при изготовлении конструкционного графита [50—52].

Частицы мезофазных порошков анизотропны, но благодаря своей сферической форме при изостатическом формовании они располагаются случайно, что приводит к изотропности образуемых графитовых блоков. Такие порошки обеспечивают получение графита, обладающего высокой плотностью и особенно хорошими прочностными свойствами (см. табл. 3).

*Получение наполнителей и оптимизация их гранулометрического состава*

Основным способом получения наполнителей для графитов в настоящее время является измельчение [2—6, 10, 14]. Существует множество типов аппаратов для дробления и измельчения, различающихся по особенностям конструкции, принципу действия и т.д. [53], которые могут быть использованы для измельчения традиционных углеродных сырьевых материалов:

прокаленных и непрокаленных коксов, измельченного искусственного графита («графбой»), естественного графита и т.д. Тонкодисперсные порошки углеродных материалов получают в измельчителях с высокой энергонапряженностью.

В табл. 4 приведены результаты изучения процесса измельчения углеродных материалов с применением некоторых наиболее пригодных для этой цели измельчителей [54]. В качестве исходных материалов использовали нефтяной пиролизный кокс — квазиизотропная структура, температура прокали 1300 °С, высокоструктурированный игольчатый кокс фирмы «Мицубиси» (Япония) — температура прокали 1500 °С и мелкозернистый искусственный графит — квазиизотропная структура, прошедший высокотемпературную обработку (графитацию) при температуре 2800 °С.

Для определения распределения частиц углеродных наполнителей по размерам наиболее эффективен лазерный седиментационный анализ [54–56]. Распределение частиц по размерам представляют обычно в интегральной форме  $D(\delta)$  — функции массовой доли частиц, проходящих через сито, от размера  $\delta$  отверстий сита. Средний (преобладающий) размер частиц определяется как размер, обеспечивающий прохождение 50% массы материала. Анализ полученных функций распределения порошков углеродных наполнителей показал, что они не соответствуют логарифмическому распределению и ряду других известных распределений, а соответствуют распределению Розина–Раммлера [56]. На рис. 4 представлены результаты исследования средней анизотропии частиц измельченных материалов, выполненного методом оптической микроскопии. Значения анизотропности усреднялись для каждого интервала размеров частиц (без какой-либо сепарации). Из представленных зависимостей видно, что анизотропность частиц наполнителей после измельчения определяется микротекстурированностью наполнителя и степенью его измельчения. По мере уменьшения средних размеров частиц анизотропность частиц во всех случаях снижается и приближается к 1, т.е. способ измельчения оказывает лишь незначительное влияние на анизотропию частиц.

Критерии оптимальности гранулометрического состава наполнителей графита, обеспечивающей вы-

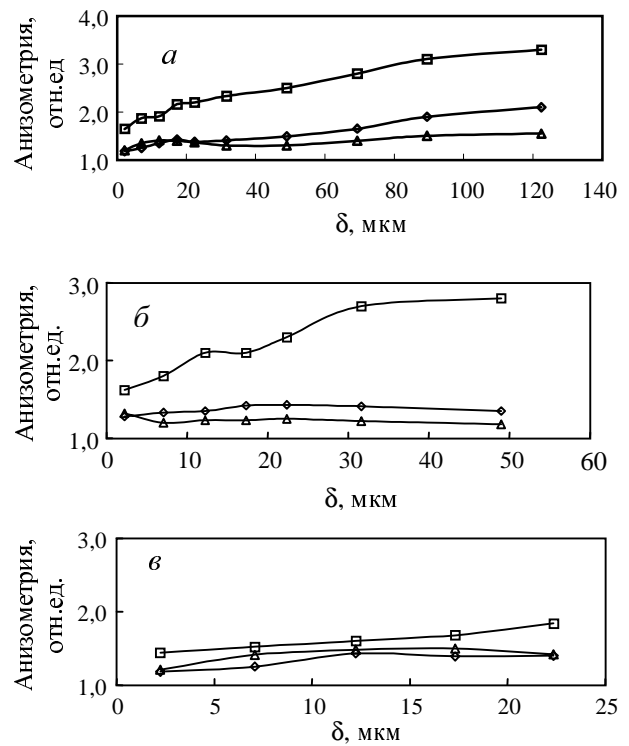


Рис. 4. Зависимость анизотропии частиц от их размеров для углеродных наполнителей, полученных путем виброизмельчения (а), струйного измельчения (б) и виброистирания (в).

◆ — нефтяной кокс; □ — игольчатый кокс; Δ — искусственный графит

сокое качество конечного материала, были рассмотрены с позиций теории упаковки [57]. Подобные задачи успешно решались при создании высокопрочных бетонов, керамических материалов, полимерных композиционных материалов и др. [57, 58].

При выполнении расчетов оптимального гранулометрического состава наполнителей исходят из тех положений, что общий объем системы определяется упаковкой наиболее крупных частиц, а мелкие частицы

Таблица 4

Основные параметры измельчения и размеры частиц измельченных углеродных материалов

Аппарат для измельчения				Измельченный материал и размеры частиц (в мкм)		
тип аппарата	энергонагруженность, Вт/г	тип воздействия	производительность (по коксу), кг/ч	нефтяной кокс	игольчатый кокс	искусственный графит
Вибромельница VM-10/M-400	0,04/0,04	Ударно-истирающее	10/100	$\frac{30,5^*}{179}$	$\frac{28,1}{170}$	$\frac{14,4}{114}$
				Струйная мельница	8	Ударное
Вибро-истиратель ИВЧ-3	12	Истирающе-раздавливающее	0,3	$\frac{2,1}{12,5}$	$\frac{2,1}{8,3}$	$\frac{1,4}{6,3}$

\* Числитель — средний диаметр, знаменатель — максимальный диаметр.

заполняют промежутки между крупными, повышая плотность упаковки. При непрерывном распределении частиц наполнителя по размерам этот процесс носит статистический характер [57]. Результаты расчетов показывают, что в случае непрерывного распределения частиц по размерам плотность упаковки будет определяться соотношением размеров наиболее крупных и наиболее мелких частиц — чем больше это различие, тем большая плотность упаковки достигается [57]. Анизотропия частиц при этом является негативным фактором, снижающим плотность упаковки системы [57].

Расчеты оптимальных функций распределения частиц наполнителя по размерам показали, что функция распределения в этом случае, т.е. при оптимальном распределении обеспечивающем максимальную плотность материалов на основе этих наполнителей, удовлетворительно описывается распределением Годэна, что позволяет упростить процедуру расчета и оценку оптимальности гранулометрического состава порошка [58].

Из достаточно плотных углеродных заготовок, формируемых уже на стадии прессования, можно без многократных циклов «пропитка—обжиг» получать материалы с требуемой плотностью ( $1,7 \text{ г/см}^3$  и выше) [59, 60]. В ряде случаев точное регулирование технологических параметров процесса измельчения позволяет получить наполнитель с оптимальным гранулометрическим составом, не прибегая к многоступенчатой сепарации измельченных наполнителей. Последнее обстоятельство чрезвычайно важно для производства тонкозернистых искусственных графитов, так как процессы классификации и сепарации тонкодисперсных углеродных материалов очень сложны и энергоемки из-за низкой плотности углерода и его высокой способности к агломерации [60].

Подобный подход [59] апробирован нами при выпуске опытных партий крупногабаритного тонкозернистого искусственного графита типа МИГ-2 и материалов класса МПГ на основе нового сырья (смоляного сланцевого кокса) на Новочеркасском электродном заводе.

Особую роль играет упаковка частиц порошка наполнителя при получении изотропного графита. Как уже было отмечено, существуют различные способы формирования графитовых заготовок. Под действием приложенного давления частицы наполнителя ориентируются, в результате формируется макротекстура заготовки.

Например, для современной электроники требуется плотный мелкозернистый графит с низким коэф-

фициентом термического расширения, сравнимым с коэффициентом у карбида кремния. Для достижения высокой плотности графита в качестве наполнителя необходимо применять игольчатый кокс с размерами зерна 20—30 мкм. Однако при измельчении этого кокса, как было показано выше (см. рис. 3), образуются частицы с высокой анизотропностью (см. рис. 4). Следовательно, при прессовании порошка в матрицу путем подбора гранулометрического состава наполнителя можно получить искусственный графит с достаточно высокой плотностью, но в сочетании с крайне нежелательной очень высокой анизотропией физико-механических свойств [60, 61].

Схемы упаковок подобных наполнителей приведены на рис. 5. Из рисунка можно заключить, что плотность материала, получаемого при изостатическом прессовании, по сравнению с прессованием в матрицу (см. рис. 5а), может снизиться (более чем на 30% [57]) из-за того, что анизотропные частицы распределяются хаотически (см. рис. 5б). Таким образом, получить изотропный графит с требуемыми параметрами на основе одного игольчатого кокса невозможно [62].

В работах [61, 62] показано, что данная проблема может быть решена путем применения комбинированного наполнителя, когда к крупным частицам игольчатого кокса добавляются более мелкие частицы наполнителя с квазиизотропной структурой. Реализуемая в таком наполнителе упаковка частиц (см. рис. 5в) позволяет получать изостатический графит с повышенными физико-механическими свойствами и заданным уровнем коэффициента термического расширения. Если к крупной фракции анизотропного наполнителя добавить до 40% мелкого изотропного компонента, то коэффициент термического расширения материала не изменится, в то время как прочность и плотность возрастают за счет увеличения плотности упаковки [62].

#### *Регулирование усадок на ранних стадиях технологического процесса*

Прессованные заготовки на основе коксопечевых композиций, используемые для получения графитов, содержат 60—70% (масс.) кокса (наполнителя) и 30—40% (масс.) связующего. При этом роль оптимизации гранулометрического состава в достижении высокой плотности прессованных заготовок до некоторой степени уменьшается — высокой плотности на стадии прессования заготовок достичь невозможно. Соответственно возрастает роль нового фактора — усадки за-



**Рис. 5. Упаковка частиц анизотрического наполнителя при разных способах прессования:**

*а* — одноосное прессование в матрицу; *б* — изостатическое прессование; *в* — изостатическое прессование комбинированного наполнителя



готовок искусственных графитов при их термообработке на стадиях обжига и графитации. Учет усадочных явлений имеет принципиальное значение при переходе к разработке технологических процессов получения конструкционных графитов четвертого и пятого поколений, т.е. крупногабаритных заготовок мелкозернистых и тонкозернистых графитов.

Следует рассматривать две принципиально различающихся модели поведения заготовок на основе коксопепковых композиций при обжиге. В первом случае между контактирующими друг с другом крупными зернами наполнителя находится пековое связующее, что характерно для технологии получения крупно- и среднезернистых графитов, например, по методу горячего прессования (графит В-1). Во втором случае частицы наполнителя контактируют друг с другом через прослойки пека, что реализуется в процессе образования мелко- и тонкозернистых графитов (МГ, МИГ). При обжиге прокаленный наполнитель не претерпевает изменений, а связующее теряет часть массы в виде летучих веществ и карбонизируется, давая коксовый остаток плотностью, примерно равной плотности прокаленного наполнителя. В первом случае общий объем системы определяется объемом частиц наполнителя, и при обжиге плотность заготовки уменьшается при нулевых усадках. Во втором случае объем заготовки будет уменьшаться, и если при этом потери массы заготовки не преобладают над уменьшением объема, то плотность заготовки будет увеличиваться.

Если использовать непрокаленный наполнитель (кокс МПГ), то усадки заготовок при обжиге возрастают (до 40% от первоначального объема) за счет уменьшения объема частиц наполнителя. Однако на практике картина поведения заготовок при обжиге значительно сложнее. Как показали исследования, величина усадок при обжиге зависит не только от соотношения в композиции количества наполнителя и связующего, но и от ряда других факторов, в частности, от крупности частиц наполнителя, физико-механических свойств композиции, условий обжига и

т.д. [5, 63, 64]. Так, объемные усадки и плотность полученных после обжига заготовок сильно зависят от способа смешивания наполнителя со связующим [65]. Оказалось, что при получении коксопепковых композиций недостаточно добиваться ее однородности. Необходимо, чтобы связующее равномерно покрывало поверхность частиц наполнителя, а это достигается только при горячем смешивании. Необходимо, чтобы именно такой процесс реализовался при получении коксопепковых композиций для производства тонкозернистых графитов. Совместный помол даже в комбинации с промежуточной термообработкой не обеспечивает максимальных усадок [65, 66].

Тем не менее даже в случае высококачественного смешивания не всегда образуются заготовки с требуемым уровнем усадок [66]. Дело в том, что при получении пресс-порошка образующую массу снова подвергают тонкому измельчению. Такое сильное воздействие как размол может существенно повлиять на свойства композиции, изменяя структуру пресс-порошка, как это схематично показано на рис. 6. Рис. 6а демонстрирует случай, когда пресс-порошок получен из идеально смешанной композиции, частицы наполнителя покрыты связующим, при прессовании пек образует сплошную матрицу, обеспечивающую достаточную прочность заготовок и высокие усадки при обжиге. Рис. 6б показывает структуру пресс-порошка, формируемого из механической смеси компонентов или агрегированных частиц кокса, поверхность которых лишь в незначительной степени покрыта связующим. В этом случае зерна кокса контактируют между собой и прочность прессованной заготовки снижается. Рис. 6в демонстрирует и промежуточный вариант — частичное смачивание пеком частиц кокса в сочетании с механически смешанными компонентами. На наш взгляд, в случае горячего смешивания наполнителя со связующим реализуется вариант (а), а при совместном помоле — вариант (б). Промежуточный вариант реализуется при прогреве композиций, полученных путем совместного помола,

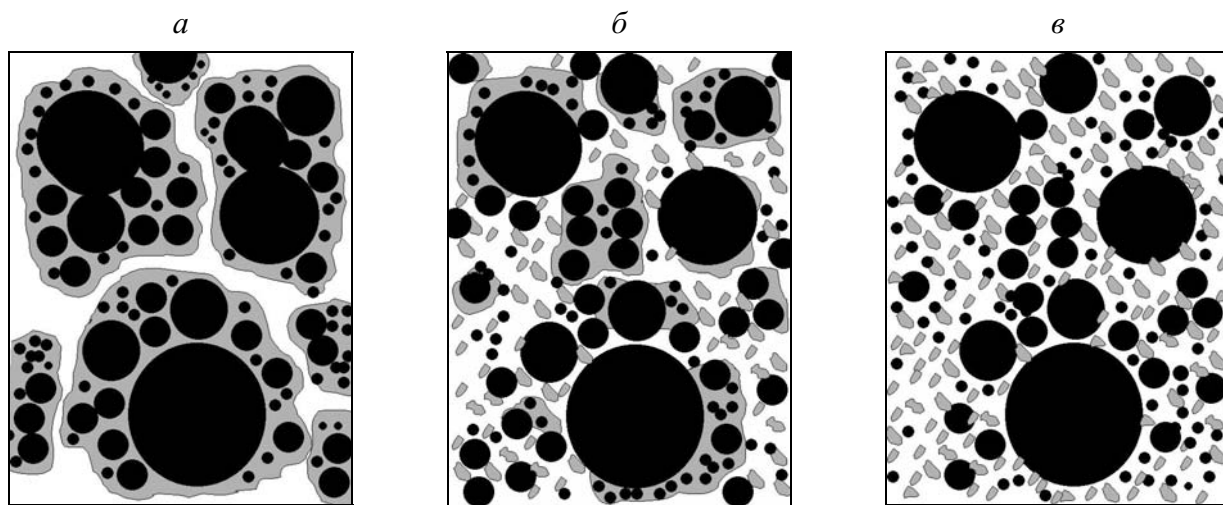


Рис. 6. Структура пресс-порошков, полученных с применением разных способов приготовления коксопепковых композиций:

а — горячее смешивание наполнителя со связующим; б — совместный вибропомол с последующим нагревом композиции; в — совместный вибропомол

а также при измельчении массы в процессе получения пресс-порошка.

Характер механического воздействия при измельчении наполнителя, который может быть ударным, истирающим, раздавливающим либо комбинацией этих воздействий, имеет принципиальное значение, что следует учитывать при выборе типа измельчителя [66]. Максимальные усадки заготовки достигаются только при использовании порошка со структурой типа (а), в то время как механическая смесь компонентов (б) способна вместо усадок привести к деформации (расширению) заготовок при их термообработке [65, 66].

*Оптимизация режима термообработки на стадии обжига и графитации*

Как было отмечено выше, при обеспечении ряда технологических факторов, а именно, при правильном выборе сырья, регулировании состава и крупности частиц наполнителя, условий получения коксопечевых композиций и подготовки пресс-порошков, можно получать заготовки мелкозернистых и тонкозернистых графитов с достаточно высокими свойствами, не прибегая к многократным циклам «пропитка—обжиг». Однако, как показано выше, тогда крупногабаритные заготовки претерпевают чрезвычайно большие усадки, 10—50%, [67—69]. Слово «чрезвычайно» здесь не случайно, так как для известных технологий изготовления керамических и огнеупорных материалов характерны значительно меньшие усадки, а объемные усадки порядка 15% считаются уже исключительно большими [58, 63].

На рис. 7 представлены зависимости линейных усадок, прочности и теплопроводности от температуры обработки для заготовок на основе различных коксопечевых композиций, из которых получают марки графитов МИГ-1 (наполнитель — прокаленный кокс + 32% среднетемпературного пека), МИГ-2 (прокаленный кокс + 40% высокотемпературного пека), МПГ-8 (непрокаленный кокс + 40% высокотемпературного пека). Помимо достижения высоких усадок, на стадии обжига снижается прочность заготовки, что связано с деструкцией связующего. На начальном этапе обжига коэффициент теплопроводности заготовок достаточно низок и составляет 1—3 Вт/(м·К), что составляет 1—3% от уровня теплопроводности конечного материала. Проведенные нами расчеты по методике, предложенной в работе [70], показали, что из-за ограничений по термостойкости предельно допустимые градиенты температур по сечению цилиндрических заготовок диаметром до 300 мм не превышают 3—5 °С. Для крупногабаритных заготовок с высокими усадками на стадии обжига особенно опасен температурный интервал, когда наружные и внутренние слои заготовки подвергаются «разнонаправленным» термическим разрушениям («центр» расширяется, «оболочка» усаживается) [64, 68, 69]. Согласно расчетам, длительность обжига крупногабаритных заготовок тонкозернистых графитов может составлять от 400 до 1000 ч. Следует отметить, что наши расчеты были выполнены без учета перекосов температурного поля в существующих газовых печах обжига. Видимо, даже в наиболее мягких режимах обжига, использующихся в производстве крупногабаритных электродов, длительность процесса для получения крупных заготовок ис-

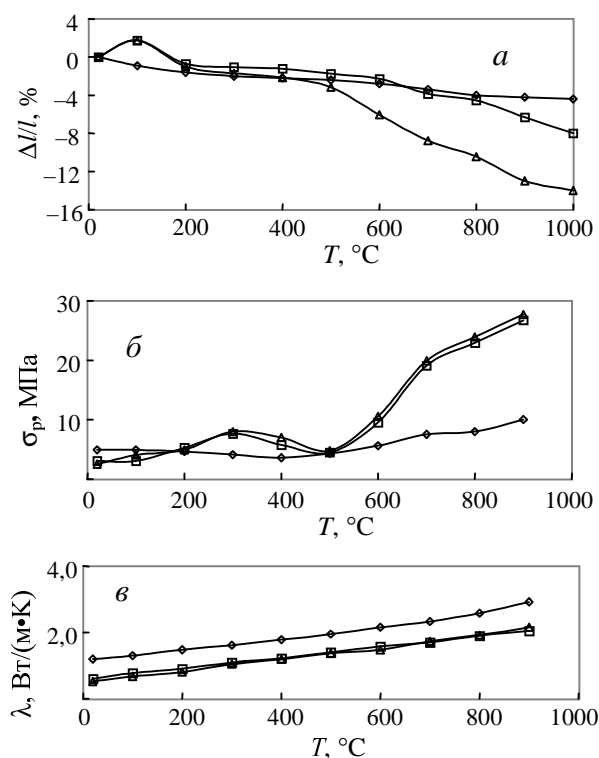


Рис. 7. Зависимость линейных формоизменений (а), прочности при сжатии (б) и коэффициента теплопроводности заготовок мелкозернистых графитов от температуры обработки на стадии обжига заготовок:

○ — графит МИГ-1, □ — МИГ-2, △ — МПГ-8

кусственного графита нового поколения будет недостаточна. В ходе исследований были намечены пути модернизации существующих печей обжига с целью снижения температурных градиентов [71].

Что касается режимов графитации, то, как и в случае обжига, условия процесса определяются прежде всего высокими усадками заготовок. При графитации усадки легко прогнозируются: известна объемная доля связующего в заготовках, плотности наполнителя и связующего после обжига одинаковы, около 1,9—2,0 г/см<sup>3</sup>. С учетом потерь массы от 1—3% (масс.) усадки при графитации составят примерно 10—15%. Если плотность использованного наполнителя более 2,0 г/см<sup>3</sup>, величина усадок снижается. Понятно, что существует прямая зависимость величины усадок заготовки в процессе графитации от температуры получения самого наполнителя и максимальной температуры обработки заготовок в процессе обжига.

Усадки заготовок мелко- и тонкозернистых графитов, достигаемые в промышленных условиях в процессе графитации, близки к расчетным и составляют 10—15%. В случае перехода к получению крупногабаритных заготовок длительность графитации, если осуществлять ее в мягких режимах, вероятно, должна быть увеличена (при получении мелко- и тонкозернистых графитов она составляет от 72 до 80 ч) [73]. Разумной альтернативой является повышение температуры термообработки при обжиге до 1300—1600 °С. Следует также отметить, что процессы прямой графитации, оптимальные для получения крупногабаритных

электродов [72—74], в данном случае, по-видимому, неприменимы, так как производство конструкционных графитов требует значительного разнообразия типоразмеров выпускаемых заготовок [26].

### Заключение

Развитие новых энергоемких технологий предъявляет повышенные требования к эксплуатационным свойствам искусственных графитов конструкционного назначения. Существующие искусственные графиты отечественного производства не в полной мере отвечают повышенным требованиям, в частности, таких отраслей техники, в которых использование импортных материалов недопустимо (атомная техника, ракетно-космическая техника, авиация, спецтехника).

Комплекс выполненных нами исследований и технических разработок (изыскания перспективных сырьевых материалов, их опробование в промышленных условиях и подтверждение применимости для производства конструкционных графитов с улучшенными свойствами, разработка технологического процесса производства коксов-наполнителей с квазиизотропной структурой для получения искусственных графитов с повышенными физико-механическими характеристиками) позволили найти научно-технические подходы к решению проблемы обеспечения конструкционными графитами ряда важных отраслей техники.

Технология получения новых марок конструкционных искусственных графитов должна базироваться на специально отработанной совокупности технологических приемов, позволяющих регулировать усадки заготовок на всех стадиях термообработки таким образом, чтобы обеспечивалось повышение свойств конечного материала при снижении термических напряжений заготовок на стадиях термообработки.

В настоящее время промышленное производство крупногабаритных заготовок графитов четвертого и пятого поколений в России отсутствует. Создание крупнотоннажного отечественного производства искусственных графитов на основе новых видов сырья и современных технологических процессов потребует значительных инвестиций. Необходима замена существующего оборудования, причем в большинстве случаев на аппараты, работа которых основана на иных принципах действия, поскольку используемое сейчас в промышленности оборудование имеет ряд принципиальных недостатков и не позволяет повышать габариты углеродных заготовок.

Проблема разработки высокопрочных углеродных материалов весьма актуальна и очень важна с материально-экономической точки зрения. Создание производства новых графитов в России позволит не только удовлетворять растущий спрос целого ряда высокотехнологичных производств, но и экспортировать значительный объем продукции в виде материалов и изделий.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Уббелодде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. М.: Мир, 1965, 256 с.
2. Графит как высокотемпературный материал. Под ред. К.П. Власова. М.: Мир, 1964, 424 с.
3. Вяткин С.Е., Деев А.Н., Нагорный В.Г., Островский В.С., Сигарёв А.М., Соккер Г.А. Ядерный графит. М.: Атомиздат, 1967, 279 с.
4. Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Справочник. Под ред. В.П. Соседова. М.: Metallurgia, 1975, 335 с.
5. Островский В.С., Виргильев Ю.С., Костиков В.И., Шупков Н.Н. Искусственный графит. М.: Metallurgia, 1986, 272 с.
6. Шулепов С.В. Физика углеграфитовых материалов. М.: Metallurgia, 1972, 254 с.
7. Фиалков А.С. Углеграфитовые материалы. М.: Энергия, 1979, 319 с.
8. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект Пресс, 1997, 718 с.
9. Мармер Э.П. Углеграфитовые материалы. Справочник. М.: Metallurgia, 1973, 136 с.
10. Чалых Е.Ф. Технология и оборудование электродных и электроугольных предприятий. М.: Metallurgia, 1972, 432 с.
11. Рогойлин М.И., Чалых Е.Ф. Справочник по углеграфитовым материалам. Л.: Химия, 1974, 208 с.
12. Мицкевич М.К., Бушик А.И., Бакуто И.А. и др. Электроэрозийная обработка металлов. Минск: Наука и техника, 1988, 216 с.
13. Гурвич О.С., Ляхин В.П., Соболев С.И. Высокотемпературные электропечи с графитовыми элементами. М.: Энергия, 1974, 104 с.
14. Селезнёв А.Н. Углеродистое сырье для электродной промышленности. М.: Профиздат, 2000, 256 с.
15. Шешин Е.П. Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. М.: изд-во МФТИ, 2001, 288 с.
16. Бутырин Г.М. Высокопористые углеродные материалы. М.: Химия, 1976, 190 с.
17. Котосонов А.С., Левинтович И.Я., Остронов Б.Г. В сб.: Структура и свойства углеродных материалов. М.: Metallurgia, 1987, с. 88—100.
18. Oberline A. Carbon, 1984, v. 22, № 4/5, p. 335—339.
19. Рубинчик П.М., Котосонов А.С., Остронов Б.Г. Зав. лаб., 1987, № 8, с. 62—63.
20. Левинтович И.Я., Котосонов А.С., Бучнев Л.М. Химия твердого тела, 1990, № 2, с. 130—135.
21. Котосонов А.С., Васильев Ю.Н., Самойлов В.М. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1986, т. 22, № 10, с. 1746—1748.
22. Fiel L.D., Lapenta J.A. 16th Bienn. Conf. on Carbone. Extended Abstracts and Program. San Diego, California, USA, 1983, p. 142—143.
23. Burchell T.D. Carbon, 1996, v. 34, № 3, p. 297—316.
24. Физические величины. Справочник. А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский и др. Под редакцией Е. З. Мейлихова М.: Энергоиздат, 1991, 1232 с.
25. Соседов В.П. История развития углеродной промышленности. М.: Аспект-Пресс, 1999, 264 с.
26. Проспекты фирм UCAR, POCO Graphite Inc., Ultra Carbon Corp., Great Lakes Carbon Corp., SGL Carbone Groop, Shunk & Ebe, Toyo Tanso, Ividen, Le Carbone-Lorraine, 1990—2004 гг.
27. Островская Т.А., Бутырин Г.М., Харитонов А.В., Шупков Н.Н. В сб.: Разработка и исследование конструкционных углеродных материалов. М.: Metallurgia, 1988, с. 101—109.
28. Ракчеева В.И., Островская Т.А. Углеродные материалы: Сб. трудов НИИГрафит. М.: ЦНИИ цветной металлургии, 1994, с. 83—89.

29. *Виргильев Ю.С.* Неорганические материалы, 1994, т. 30, № 11, с. 1388—1391.
30. Графит марок МПГ-6 и МПГ-7 в заготовках и деталях. Технические условия. ТУ 48-20-51-84. М.: НИИГрафит, 1984.
31. Заготовки из мелкозернистого изостатического графита марки МИГ-1. Технические условия. ТУ 48-4807-263-91. М.: НИИГрафит, 1991.
32. Производство графита марки АРВ, МГ. ТП № 4805-8-79, Челябинск, Челябинский электродный завод, 1971.
33. *Самойлов В.М., Остронов Б.Г.* Неорганические материалы, 2004, № 4, с. 425—429.
34. *Удовский А.Л., Гусман Н.О., Черных В.А., Фридман А.М.* Химия твердого топлива, 1973, № 3, с. 91—96.
35. *Самойлов В.М.* 3-я Московская междунард. конференция «Теория и практика технологии производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов». Москва, Россия, 27—30 августа 2003 г. М.: Знание, с. 321—325.
36. *Бакунов В.С., Балкевич В.Л. Власов А.С. и др.* Керамика из высокоогнеупорных окислов. М.: Металлургия, 1977, 304 с.
37. Промышленные полимерные композиционные материалы. Под ред. М. Ричардсона. М.: Химия, 1980, 472 с. (Polymer Engineering Composites, Ed. by M.O.W. Richardson, Applied Science Publishers LTD, London, 1977).
38. *Kelly V.T.* Carbon, 1991, v. 29, p. 721—724.
39. *Виргильев Ю. С.* Физика и химия обработки материалов, 1995, № 4, с. 84—103.
40. *Sutton A.L., Howard V.C.* J. of Nuclear Mater., 1962, v. 7, № 1, p. 58—66.
41. *Okada J.* Proc. 4th Conf. on carbon. Univ. of Buffalo. N.-Y.: Pergamon Press, 1960, p. 547—552.
42. *Hakker P.J., Neighbour G.B., McEnaney B.* Eurocarbon 2000. 1-st World Conference on Carbon. 9—13 July 2000, Berlin. Abstracts and Programme, p. 395—396.
43. *Красоков А.Ф.* Нефтяной кокс. М.: Химия, 1966, 264 с.
44. *Привалов В.Е., Степаненко М.А.* Каменноугольный пек. М.: Металлургия, 1981, 208 с.
45. *Бейлина Н.Ю., Остронов Б.Г., Авдеенко М.А.* Конверсия в машиностроении, 2003, № 3, с. 95—99.
46. *Гимаев Р.Н., Шипков Н.Н., Горпиненко М.С. и др.* Нефтяной игольчатый кокс. Структура и свойства. Уфа: изд. Башкирск. университета, 1996, 212 с.
47. *Островский В.С., Бейлина Н.Ю., Липкина Н.В.* Химия твердого топлива, 1995, № 1, с. 55—61.
48. *Терентьев А.А., Синельников Л.З., Бейлина Н.Ю., Селезнев А.Н.* В сб. тр. междунард. научной конференции и школы-семинара ЮНЕСКО/МГУ. М.: МГУ, 2000, ч. 1, с. 166—168.
49. *Бейлина Н.Ю., Петрович Н.И., Селезнев А.А.* Сб. трудов. Вып. 1. М.: изд. РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2002, с. 129—140.
50. *Noriyosi F., Makoto H., Ken N. Kawasaki* Stell Techn. Rept., 1987, № 16, p. 114—116.
51. *Hoffman W.R., Huttinger K.J.* Carbon, 1994, v. 32, № 6, p. 1087—1103.
52. *Wang Y.G., Korai Y., Mochida I.* Ibid., 1999, v. 37, № 7, p. 1049—1057.
53. *Сиденко П.М.* Измельчение в химической промышленности. М.: Химия, 1977, 368 с.
54. *Коузов П.А.* Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. Л.: Химия, 1987, 264с.
55. *Самойлов В.М., Остронов Б.Г.* Химия твердого топлива, 2003, № 2, с. 82—88.
56. *Самойлов В.М., Дрёмова Е.И.* Там же, 1995, № 5, с. 85—89.
57. Наполнители для полимерных композиционных материалов. Пер. с англ. Под ред. Г.С. Каца и Д.В. Милевски. М.: Химия, 1981, 736 с.
58. *Пивинский Ю.Е.* Керамические и огнеупорные материалы. Избранные труды. Том I. СПб: Стройиздат, 2003, 544 с.
59. *Самойлов В.М., Дрёмова Е.И., Самойлов Д.И.* Порошковая металлургия, 1995, № 3—4, с. 24—28.
60. *Самойлов В.М., Остронов Б.Г.* Химия твердого топлива, 2003, № 5, с. 76—82.
61. *Самойлов В.М., Левинтович И.Я., Остронов Б.Г., Селивёрстов М.Н., Дрёмова Е.И.* Неорганические материалы, 1993, т. 29, № 2, с. 200—203.
62. *Самойлов В.М., Остронов Б.Г.* Химия твердого топлива, № 1, с. 56—63.
63. *Попилинский Р.Я., Кондрашов Ф.В.* Прессование керамических порошков. М.: Металлургия, 1968, 272 с.
64. *Лобастов Н.А., Деев А.Н., Багров Г.Н.* В сб.: Конструкционные материалы на основе углерода. М.: Металлургия, 1970, № 5, с. 27—31.
65. *Остронов Б.Г., Самойлов В.М., Дрёмова Е.И., Липкина Н.В.* Химия твердого тела, 2003, № 3, с. 73—81.
66. *Самойлов В.М., Авраменко П.Я., Остронов Б.Г.* Там же, 2003, № 3, с. 65—72.
67. *Лукина Э.Ю., Дымов Б.К., Багров Г.Н.* В сб. Конструкционные материалы на основе углерода». М.: Металлургия, 1970, № 5, с. 89—93.
68. *Черных В.А.* В сб. Конструкционные материалы на основе углерода. М. Металлургия, 1979, № 14, с. 45—59.
69. *Самойлов В.М., Тканова О.В., Шибалов С.Н.* Матер. 2-й междунард. научно-практической конференции «Автоматизированные печные агрегаты и энергосберегающие технологии в металлургии». Москва, 2002, с. 271—273.
70. *Шуваев Э.А.* В сб. трудов ЧЭМК. Челябинск: Южно-уральское книжное издательство, 1970, № 2, с. 200—214.
71. *Кривандин В.А., Шульц Л.А., Крупеников С.А., Шибалов С.Н., Самойлов В.М.* Матер. 2-й междунард. научно-практической конференции «Автоматизированные печные агрегаты и энергосберегающие технологии в металлургии». Москва, 2002, с. 271—273.
72. *Соседов В.П., Матющенко Г.Н., Авдеенко М.А.* В сб.: Конструкционные материалы на основе углерода. М.: Металлургия, 1975, № 10, с. 42—47.
73. *Соседов В.П., Чалых Е.Ф.* Графитация углеродистых материалов. М.: Металлургия, 1987, 176 с.
74. *Перевезенцев В.П.* Дисс. ... докт. техн. наук. М.: НИИГрафит, 1999, 211 с.