УДК 546.26 : 548.735

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖАТОМНЫХ РАССТОЯНИЙ И РАЗМЕРОВ КРИСТАЛЛОВ В ДИСПЕРСНОМ УГЛЕРОДЕ

Е.А. Беленков
E-mail: belenkov@cgu.chel.su

Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Россия

ВВЕДЕНИЕ

Процесс перехода дисперсного, неупорядоченного углерода в графит, развивающийся при высокотемпературной обработке, имеет ряд существенных особенностей. Формирующиеся в аморфной матрице кристаллы имеют турбостратную структуру, отличающуюся от графитовой [1-2]. Основные параметры структуры таких кристаллов - межслоевые расстояния d_{002}, d_{110} и размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) в направлении кристаллографических осей a и c, L_a и L_c соответственно. Для графита d_{002} = 0.3354 nm и d_{110} = 0.1232 nm, для турбостратной структуры $d_{002} \in$ [0.337 nm, 0.360 nm], $d_{110} \in$ [0.1215 nm, 0.1230 nm]. Различия в межслоевых расстояниях, согласно Брэггу, Лахтеру и Аладекомо, можно объяснить наличием нескольких метастабильных фаз, со структурой, аналогичной гексагональному графиту, но с иными параметрами кристаллической решетки [3-5]. Однако экспериментальная проверка существования таких фаз выполненная Матеосом с соавторами [6] продемонстрировала их отсутствие, по крайней мере в нефтяных коксах. Более адекватным представляется подход, согласно которому трансформация кристаллической структуры углеродных материалов обусловлена процессами изменения размеров кристаллов. Ранее в ряде работ показано, что изменение межслоевого расстояния d_{002} обусловлено малыми размерами кристаллов [7-9]. В данной работе сделана попытка рассмотреть с аналогичной точки зрения причины отличия межслоевых расстояний d_{110} и следовательно межатомных расстояний R_{c-c} от значений характерных для графита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве образцов для исследования были взяты нефтяные коксы с различным исходным содержанием структурных примесей и добавок (табл.1). Образцы прокаливали в атмосфере аргона в диапазоне температур 1600 - 2500°С. Термообработка проводилась в печи Таммана. Скорость нагрева составляла 300°С в час, время изотермической выдержки при конечной температуре - 3 часа.

Рентгеноструктурные исследования были выполнены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (Cuk_α и Cok_α излучение). Профили дифракционных максимумов 110 записывали на диаграммную ленту при скорости вращения гониометра 1/8 градуса в минуту. Межслоевые расстояния определялись по центру тяжести дифракционных линий, а средние размеры областей когерентного рассеяния по интегральной ширине линии. В качестве эталона использовался карбид кремния.

Результаты экспериментальных исследований приведены в табл.1. и на рис.1. Установлено, что межслоевое расстояние d_{110} и, следовательно, межатомные расстояния ($R_{c-c} = d_{110} / \cos 30°$) в углеродных материалах зависят от средних размеров областей когерентного рассеяния L_a. Независимо от содержания структурных примесей в образцах и от технологии их синтеза, все экспериментальные точки ложатся на одну кривую (рис 1.). Малые размеры кристаллов обуславливают меньшие, по сравнению с графитом, значения межатомных расстояний. С ростом L_a величина R_{c-c} увеличивается, стремясь к значению, характерному для графита.

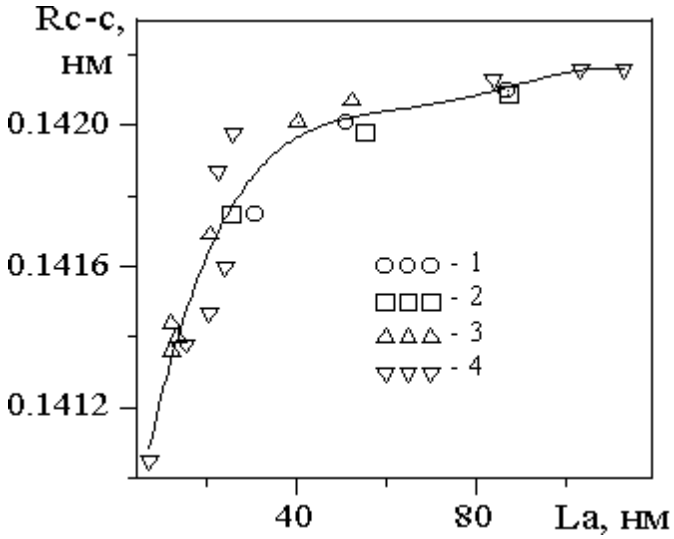

Рис.1. Изменение средних межатомных расстояний R_{c-c} в зависимости от средних размеров ОКР в направлении кристаллографической оси “a” (L_a) для коксов содержавших: : 1 - 0.64 мас.% S; 2 - 0.64 мас.% S + 0.2 мас.% Fe_2O_3; 3 - 2.5 мас.% S; 4 - примесей менее 0.2 мас.%.

Таблица 1.

Средние размеры ОКР в направлении кристаллографической оси “a” (L_a), средняя величина межплоскостных расстояний d_{110} и межатомных расстояний R_{C-C} для нефтяных коксов, содержавших в исходном состоянии различное количество примесей и добавок и прошедших термообработку при температурах от 1400 до 2400°C.

Образец	T,°C	d_{110}, нм	R_{C-C}, нм	L_a, нм
0.64 мас.%S	1800	0.12276	0.14175	30.8
	2000	0.12298	0.14201	51.2
	2200	0.12306	0.14210	87.2
0.64 мас.%S + 0.1 мас.% Fe_2O_3	1800	0.12276	0.14175	25.8
	2000	0.12296	0.14198	55.4
	2200	0.12305	0.14209	87.4
2.5 мас.%S	1400	0.12249	0.14144	12.1
	1600	0.12246	0.14140	13.5
	1800	0.12242	0.14136	12.1
	2000	0.12271	0.14169	20.8
	2200	0.12304	0.14207	52.4
	2400	0.12298	0.14201	40.4
менее 0.2 мас.%	1000	0.12215	0.14105	7.27
	1500	0.12286	0.14187	22.52
	1600	0.12296	0.14198	25.95
	1700	0.12244	0.14138	15.53
	1800	0.12252	0.14147	20.62
	1900	0.12311	0.14216	103.5
	2000	0.12311	0.14216	113.1
	2100	0.12263	0.14160	24.2
	2200	0.12309	0.14213	84.09

МОДЕЛЬНЫЕ РАСЧЕТЫ

Рассмотрим причины отличия межатомных расстояний в дисперсных углеродных материалах от значения, характерного для графита.

В литературе приводятся данные об отличии межатомных расстояний в различных полиморфных модификациях углерода и органических молекулах [1,10]. Так, например, для алмаза $R_{c\text{-}c}$=0.154 nm, для графита $R_{c\text{-}c}$=0.1422 nm, в молекулах бензола и этилена межатомные расстояния 0.139 и 0.133 nm соответственно. Причина различия межатомных расстояний в углеродных материалах - разная кратность связей [1,10]. Кратность связей χ находится как величина, равная отношению максимально возможного числа ковалентных связей к количеству связей, реально образующихся. Зависимость $R_{C\text{-}C}$ от χ хорошо интерполируется следующим уравнением:

$$R_{C-C} = A + B/\chi, \qquad (1)$$

где значения коэффициентов *A* = 0.1068 нм, *B* = 0.0472 нм найдены по известным значениям межатомных расстояний в различных углеродных материалах. Эти величины несколько отличаются от *A* = 0.1034 нм, *B* = 0.051 нм приводимых в [1], это обусловлено тем, что в данной работе табличные значения межатомных расстояний для расчета брали с разными весовыми коэффициентами в зависимости от точности их определения.

Исследуем, зависит ли кратность ковалентных связи от размеров кристаллов.

В качестве модели для расчетов примем, что кристалл углеродного материала представляет стопку слоев (рис.2.а). Структура слоя, в котором атомы углерода связаны ковалентными связями, будем считать подобной графитовой (рис.2.б). Рассмотрение изменения размеров слоя выполним, как предложено в работе [11]. В соответствие с этим подходом размер слоя задает параметр p=1,2,3… (рис.3). Тогда число атомов в слое (N) и размер слоя (L_a) будут связаны с параметром p следующими образом:

$$N = 6p^2, \qquad (2)$$

$$L_a = 2R_{c-c}\cos 30°(2p-1).$$

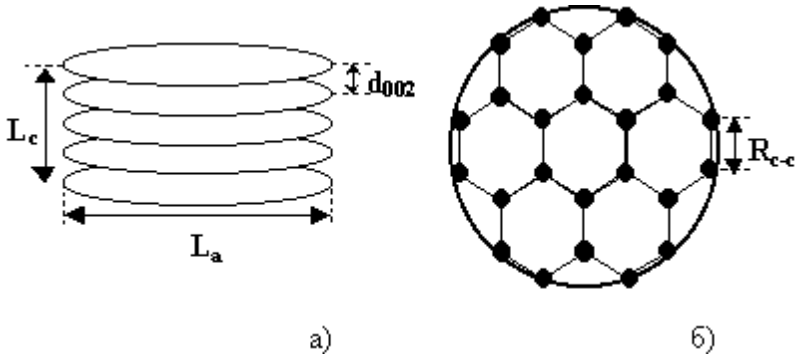

Рис.2. Модель кристалла углеродного материала, использованная для расчетов: а) кристалл как стопка слоев; б) структура отдельного слоя.

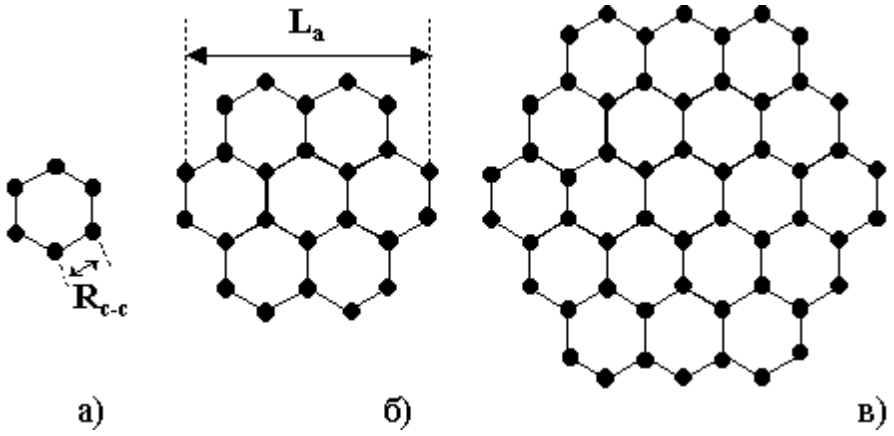

Рис.3. Изменение размеров слоев в зависимости от параметра p: а) p=1; б) p=2; в) p=3.

Найдем кратность ковалентных связей в отдельном кристалле. Будем считать слои, составляющие кристалл, эквивалентными; тогда χ кристалла будет тождественна χ отдельного слоя. Для отдельного слоя максимальное число связей будет равно 4N. Реально образуется по

две связи для краевых атомов (m - число краевых атомов) и по три для внутренних атомов каждого слоя, поэтому

$$\chi = 4N/(3N - m). \quad (3)$$

Учитывая, что число краевых атомов m = 6p можем записать:

$$\chi = 4/(3 - 1/p). \quad (4)$$

Тогда

$$R_{C-C} = A + 0.25B(3 - 1/p), \quad (5)$$

$$L_a = 2\cos 30°(A + 0.25B(3 - 1/p))(2p - 1). \quad (6)$$

По формулам (5), (6) были выполнены расчеты размеров кристаллов и соответствующих межатомных расстояний. График зависимости R_{C-C} от L_a приведен на рис.4. Ход зависимости аналогичен наблюдаемому экспериментально, однако экспериментальные точки располагаются ниже, чем расчетные (рис.4). Причиной этого, по-видимому, являются значительные ошибки при экспериментальном определении размеров ОКР и отличие формы реальных кристаллов от цилиндрической. Стандартные рентгеноструктурные методики определения размеров ОКР по форме дифракционных линий, предполагают в качестве начального допущения постоянство межплоскостных расстояний во всех кристаллах материала (допускаются лишь знакопеременные микродеформации) [12]. Для углеродных материалов, как показано выше, межплоскостные расстояния являются функцией размеров кристаллов, поэтому результат получаемый традиционными методиками может рассматриваться лишь как первое грубое приближение.

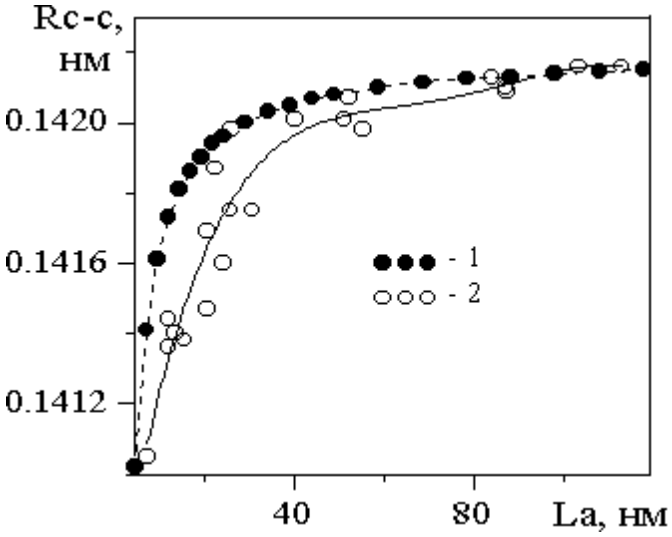

Рис.4. Зависимости межатомных расстояний R_{C-C} от размеров кристаллов L_a: 1 - модельная; 2 - экспериментальная.

ОБСУЖДЕНИЕ

Таким образом, экспериментальные данные и результаты модельных расчетов показывают, что малые размеры кристаллов в направлении кристаллографической оси “a” определяют величину межатомного расстояния меньшую, чем в графите. Увеличение размеров стимулирует увеличение межатомных расстояний до значений, характерных для структуры графита. Причина этого явления - изменение кратности ковалентных связей в кристаллах в зависимости от их размера. Полученные результаты, наряду с установленными ранее зависимостями d_{002} от L_a [7-9], позволяют рассмотреть формирование поликристаллического графита из аморфных и ультрадисперсных углеродных материалов, как процесс роста размеров кристаллов, который обуславливает трансформацию структуры турбостратного углерода в графит. Такой подход более адекватен, чем рассмотрение формирования графита как последовательные фазовые переходы через ряд метастабильных

состояний [3-5], так как позволяет объяснить наблюдаемые экспериментально зависимости межслоевых расстояний в углеродных материалах от размеров областей когерентного рассеяния. С точки зрения последовательных фазовых переходов невозможно объяснить почему в некоторых коксах и антрацитах формирование графита возможно при температурах 1200-1700°С [13-14], в то время как в углеродных волокнах даже после термообработки при 3000°С графит не образуется [15]. Причина состоит в том, что в одних материалах имеются возможности для роста кристаллов активируемого термообработкой и удалением структурно входящих примесей - в результате в них формируется графит, в других материалах процессы роста кристаллов заторможены и их структурные параметры остаются отличными от графитовых.

Присутствие в углеродных материалах кристаллов разного размера (как следствие с различными межатомными расстояниями) обуславливает асимметрию и большое уширение рентгеновских дифракционных максимумов. Математическая обработка таких профилей должна сводиться не к разделению на компоненты, относящиеся к разным метастабильным фазам [4], а к анализу позволяющему получить функцию распределения кристаллов по размерам. Разделение на компоненты обосновано только в том случае, если функция распределения кристаллов по размерам бимодальна и необходимо оценить соотношение крупных кристаллов имеющих структуру графита и мелких кристаллов с турбостратной структурой [14].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Межатомные расстояния в дисперсном углероде пропорциональны размерам кристаллов в направлении кристаллографической оси “а”. При малых размерах кристаллов межатомные расстояния меньше чем в графите. Рост кристаллов приводит к увеличению расстояний между атомами до значения характерного для графита.
2. Величина межатомных расстояний в дисперсном углероде определяется кратностью ковалентных связей. Кратность связей в углеродных кристаллах является функцией размеров кристаллов L_a.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шулепов С.В. Физика углеграфитовых материалов. Челябинск:: Металлургия. 1990. 336 с.
2. Сюняев З.И. Нефтяной углерод. М.: Химия. 1980. 272 с.
3. Lachter J., Bragg R.H. Interstitials in graphite and disordered carbons // Physical Review B. 1986. Vol.33, No.12, pp.8903-8905.
4. Aladekomo J.B., Bragg R.H. Structural transformations induced in graphite by grinding: analysis of 002 X-ray diffraction line profiles // Carbon. 1990. Vol.28. No.6. pp.897-906.
5. Bragg R.H., Aladekomo J.B. Diffraction by diffusely scattering materials of high transparency // J. Appl. Cryst. 1995. No.28. pp.14-19.
6. Mateos J.M.J., Romero E., Salazar C.G. XRD study of petroleum cokes by line profile analysis: relations among heat treatment, structure, and sulphur content // Carbon. 1993. Vol.31. No.7. pp.1159-1178.
7. Нагорный В.Г. Расчет энергии межслоевого взаимодействия углерода методом атом-атомного потенциала. // В сб.: “Конструкционные углеродные материалы” М.: Металлургия. 1985. С. 68-71.
8. Беленков Е.А., Шейнкман А.И. Моделирование процессов графитации аморфного углерода // Известия вузов. Физика. 1991. №10. С. 67 - 69.
9. Беленков Е.А. Формирование структуры графита в углеродном волокне // Вестник Челябинского университета. Физика. 1998. №1. С.42-53.
10. Жданов Г.С. Физика твердого тела. М.: Издательство МГУ. 1961. 502 с.
11. Fujimoto H., Mabuchi A., Tokumitsu K., Kasuh T. Effect of crystallite size on the Chemical compositions of the stage 1 alkali metal-graphite intercalation compounds // Carbon. 1994. Vol.32. No.2. pp.193-198.
12. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия. 1982. 632 с.

13. Tyumentsev V.A., Belenkov E.A. et al. The Effects of Sulphur and other impurities on carbon - graphite transition // Carbon. 1998. Vol.36. No.7-8. pp.845-853.
14. Беленков Е.А., Тюменцев В.А., Фотиев А.А. Особенность перехода содержащего серу углерода в графит. // Неорганические материалы. 1995. Т.31. ?5. С.651-654.
15. Беленков Е.А., Тюменцев В.А., Подкопаев С.А. и др. Влияние режимов термомеханической обработки на структуру и свойства высокомодульного углеродного волокна // Журнал прикладной химии. 1998. Т.71. Вып.8. С.1379-1383.