

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПЕРЕХОДА НИЗКО- И ВЫСОКОМЕТАМОРФИЗОВАННОГО АНТРАЦИТА В ГРАФИТ

© В.А.Тюменцев, Е.А.Беленков, А.А.Фотиев,  
С.И.Саунина, С.А.Подкопаев

УДК 546.26:536.425

*Методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии изучена закономерность перехода в графит низко- и высокометаморфизованных антрацитов.*

Физико-технические свойства графитированных углеродных материалов определяются конечной микро- и макроструктурой, формирование которой зависит от последовательность фазовых (химических) превращений в исходном углеродном материале в процессе термообработки. В частности, в работах [1–3] показано, что в нефтяном коксе, содержащем структурно входящую примесь серы в количестве около 2 мас%, уже при 1400°C в локальных микрообъемах формируются крупные (до 1 мкм) кристаллы, материал становится пространственно неоднородным по дисперсному и фазовому составу, что может приводить к появлению микротрешин [4]. В работе изучена закономерность перехода в графит антрацитов, существенно различающихся химическим составом.

Исследования выполнены на низко- и высокометаморфизованном антраците, различающихся содержанием структурно входящей примеси в исходном материале [5], прошедших термообработку в печи Таммана в интервале 1000–2200°C. Скорость подъема температуры до заданной 300 град·ч<sup>-1</sup>, продолжительность изотермической выдержки 3 ч. Дисперсный и фазовый состав образцов исследовали методом рентгенофазового анализа (аппарат ДРОН-3, Си $K_{\alpha}$  и Со $K_{\alpha}$ -излучение). Запись профилей дифракционных максимумов проводили при скорости вращения образца 1/8 град× $\times$ мин<sup>-1</sup>. В качестве эталона использовали рутил. Математическую обработку профилей дифракционных максимумов проводили по специально разработанной методике [3]. Пространственную однородность материала изучали методом трансмиссионной электронной микроскопии.

На рентгеновских дифрактограммах высоко- и низкометаморфизованного углеродного материала после термической обработки при 1000°C в области углов 25–27 град наблюдаются два близко расположенных максимума, вершины которых приходятся примерно на 25.7 и 26.65 град. Интегральная ширина  $\beta'$  первого максимума составляет десятые доли градуса,  $\beta''$  второго превышает 3 град. Оба максимума прослеживаются на дифрактограммах низко- и высокометаморфизованных углеродных материалов, прошедших термообработку при более высоких (1600 и 2000°C соответственно) температурах. Однако интенсивность максимумов, а также величина  $\beta''$  и смещение положения вершины в сторону больших углов по мере повышения температуры обработки изменяются неодинаково. После обработки низкометаморфизованного углеродного материала при 1800°C, а высокометаморфизованного при 2200°C на рентгенограммах образцов наблюдается один достаточно симметричный максимум, что может свидетельствовать о начале формирования сравнительно однородного по структуре материала. Сложный профиль максимума (001) в низкотемпературной области термообработки свидетельствует о существенной структурной неоднородности материала (рис. 1). Поэтому по специально разработанной методике [3] было проведено разделение сложного дифракционного максимума на два симметричных. По этим максимумам методом четвертого момента рассчитали средние размеры областей когерентного рассеяния (OKP) и величину  $\Delta d/d$ , а по центру тяжести линий — значения межплоскостного расстояния  $d'_{002}$  и  $d''_{002}$  (см. таблицу).

Как следует из данных, приведенных в таблице, низко- и высокометаморфизованные угле-

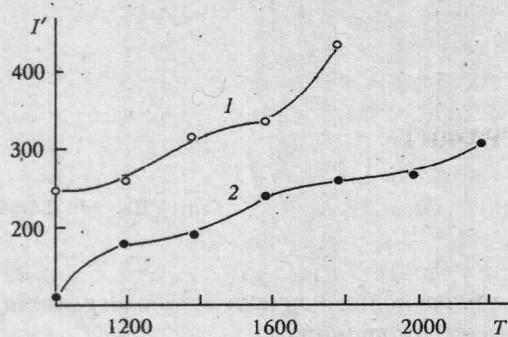


Рис. 1. Зависимость интегральной интенсивности  $I'$  (отн.ед.) рассчитанного дифракционного максимума первой компоненты, соответствующей количеству углерода в ОКР1, от температуры обработки  $T$  ( $^{\circ}$ С).

Антрацит: 1 - низкометаморфизованный, 2 - высокометаморфизованный.

родные материалы состоят из ОКР двух типов в интервале температур термообработки 1000–2000 и 1000–2200 $^{\circ}$ С соответственно. Размеры ОКР первого типа (OKP1) как для низко-, так и для высокометаморфизованного материала превышают 100 нм, при этом межплоскостное расстояние  $d_{002}'$  изменяется незначительно (0.3340–0.3354 нм) во всем исследованном температурном интервале. Однако по мере по-

вышения температуры обработки интенсивность максимума, соответствующая количеству ОКР1, возрастает для низкометаморфизованного углеродного материала намного быстрее по сравнению с высокометаморфизованным (рис. 2).

Средние размеры ОКР второго типа (OKP2) в низкометаморфизованном углеродном материале в интервале температур 1000–1800 $^{\circ}$ С плавно увеличиваются в 2.5 раза. При этом межслойевое расстояние  $d_{002}''$  также достаточно плав-

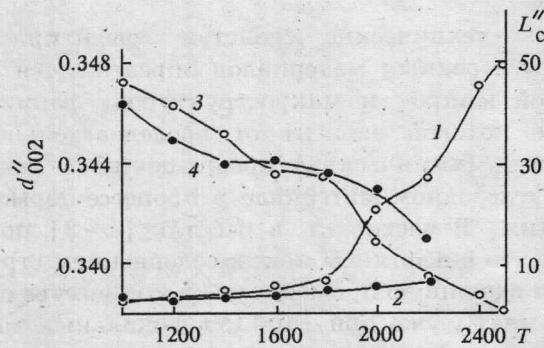


Рис. 2. Зависимость средних размеров  $L_c''$  (нм) ОКР2 (1, 2) и межплоскостного расстояния  $d_{002}''$  (нм) (3, 4) от температуры обработки  $T$  ( $^{\circ}$ С).

Антрацит: 1, 3 - низкометаморфизованный; 2, 4 - высокометаморфизованный.

Интенсивность  $I'$ ,  $I''$  и интегральная ширина  $\beta'$ ,  $\beta''$  компонент асимметричных дифракционных максимумов, межплоскостное расстояние  $d_{002}'$  и  $d_{002}''$ , средние размеры ОКР  $L_c'$ ,  $L_c''$  и величина  $\Delta d/d$  первой и второй компонент

$T$ ( $^{\circ}$ С)	Первая компонента					Вторая компонента				
	$I'$ (отн.ед.)	$\beta'$ (град)	$d_{002}'$ (нм)	$L_c'$ (нм)	$\Delta d/d \cdot 100$	$I''$ (отн.ед.)	$\beta''$ (град)	$d_{002}''$ (нм)	$L_c''$ (нм)	$\Delta d/d \cdot 100$
Высокометаморфизованный антрацит										
1000	117	0.156	0.3340	>100	<0.1	470	3.20	0.3462	3	1.42
1200	171	0.20	0.3341	>100	<0.1	704	3.20	0.3449	3	1.03
1400	182	0.238	0.3342	>100	<0.1	1508	2.65	0.3440	4.4	0.81
1600	231	0.409	0.3345	45	<0.1	984	2.55	0.3442	4.2	0.66
1800	238	0.321	0.3345	60	<0.1	1951	2.0	0.3436	5.7	0.53
2000	243	0.301	0.3343	75	<0.1	2900	1.82	0.3429	6.9	0.42
2200	292	0.218	0.3342	>100	<0.1	6440	1.4	0.3410	8.5	0.38
Низкометаморфизованный антрацит										
1000	248	0.17	0.3341	>100	<0.1	2070	4.51	0.3473	2.8	1.63
1200	250	0.20	0.3342	>100	<0.1	4150	3.42	0.3462	3.4	1.47
1400	317	0.27	0.3343	75	<0.1	8970	2.30	0.3452	4.6	0.92
1600	325	0.21	0.3342	>100	<0.1	9590	1.91	0.3436	5.8	0.81
1800	436	0.22	0.3343	>100	<0.1	9070	1.50	0.3436	7.0	0.63
2000	441	0.20	0.3342	>100	<0.1	24300	0.62	0.3408	21	0.40
2200	-	-	-	-	-	25750	0.49	0.3396	27	0.38
2400	-	-	-	-	-	27470	0.37	0.3385	45	0.31
2500	-	-	-	-	-	35400	0.36	0.3378	49	0.25

но уменьшается от 0.3473 (1000°C) до 0.3436 нм (1600°C). В интервале температур 1600–1800°C значения  $d_{002}''$  не изменяются. Дальнейшее повышение температуры термообработки стимулирует резкое увеличение средних размеров ОКР2 (рис. 3). Межслоевое расстояние  $d_{002}''$  материала после увеличения температуры обработки до 2000°C резко уменьшается до 0.341 нм. При повышении температуры обработки материала от 2000 до 2500°C величина  $d_{002}''$  практически линейно приближается к значению 0.3378 нм.

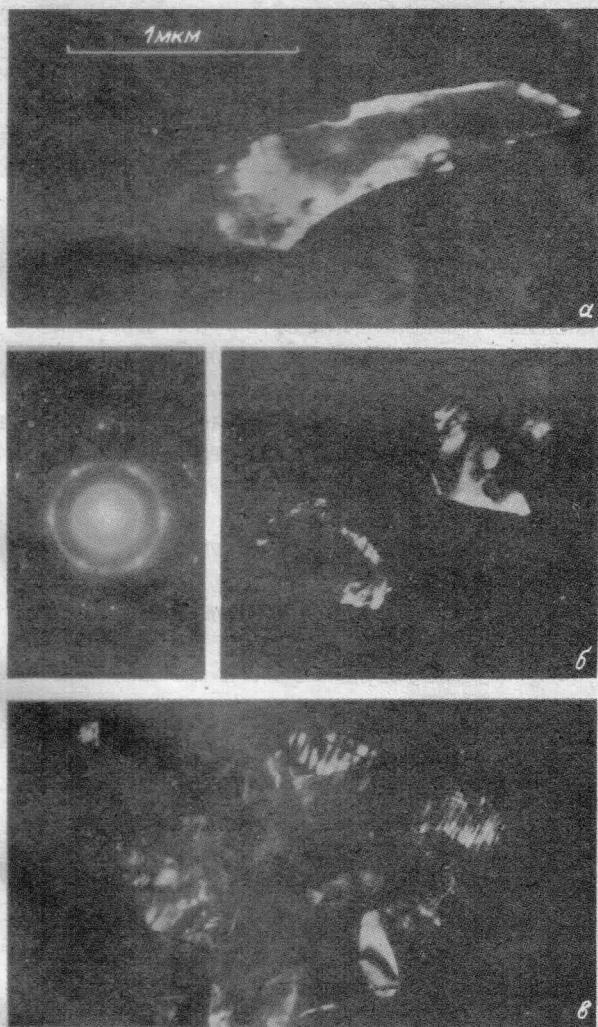


Рис. 3. Темнопольные изображения ОКР в свете рефлекса 100 графита, сформировавшиеся в низкометаморфизованном антраците.

Температура термообработки (°С): а – 1000, б – 1400 (типичная микродифрактограмма), в – 1800.

Средние размеры ОКР2, формирующихся в высокометаморфизованном углеродном материале, во всем исследованном температурном интервале плавно увеличивается в 2.4 раза. Межслоевое расстояние  $d_{002}''$  при подъеме температуры обработки от 1000 до 1400°C достаточно быстро уменьшается до значения 0.3440 нм. В образцах, прошедших термообработку в интервале температур 1400–2000°C, значения  $d_{002}''$  уменьшаются незначительно. Повышение температуры обработки на 200°C стимулирует уменьшение значения  $d_{002}''$  до 0.341 нм (см. таблицу, рис. 3). Таким образом, как для низко-, так и для высокометаморфизованного углеродного материала можно выделить температурные интервалы термообработки 1600–1800 и 1400–2000°C соответственно, в которых величина  $d_{002}''$  изменяется незначительно и принимает значения, близкие к таковому для  $d_{002}''$  одного из метастабильных состояний в графите, равному 0.3440 нм [6].

Величина  $\Delta d/d'$  ОКР1 низко- и высокометаморфизованных материалов во всем исследованном интервале температур меньше 0.001. Значения  $\Delta d/d''$ , рассчитанные для ОКР2 исследованных углеродных материалов, в интервале температур обработки 1000–2200°C плавно уменьшаются примерно до 0.004.

Рассмотрим результаты исследования пространственной однородности материала, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии. Типичные микродифрактограммы низко- и высокометаморфизованного углеродного материала, прошедшего термообработку при 100 и 1200°C, состоят из размытых концентрических кольцевых рефлексов, характерных для ультрадисперсных материалов с размерами ОКР порядка нескольких нанометров. На фоне таких кольцевых рефлексов обнаруживаются точечные интенсивные рефлексы, свидетельствующие о наличии в образце достаточно крупных ОКР. На темнопольном изображении в свете точечных рефлексов графита выявляются отдельные достаточно крупные (до 1 мкм в направлении оси а) кристаллы (рис. 4). После термообработки при более высоких температурах микродифрактограммы, содержащие точечные рефлексы, встречаются чаще, а количество крупных ОКР графита на темнопольном изображении увеличиваются. Наиболее интенсивно рост числа крупных ОКР графита происходит в низкометаморфизованном материале.

Установленные экспериментальные различия в закономерностях изменения дисперсного и фазового состава низко- и высокометаморфизо-

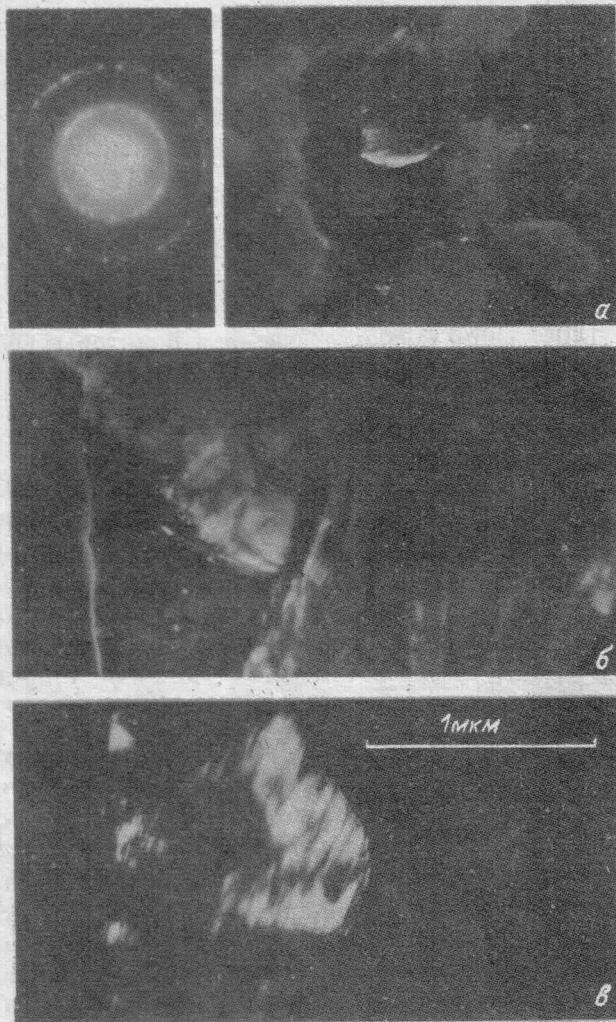


Рис. 4. Темнопольные изображения ОКР в свете рефлекса 100 графита, сформировавшиеся в высокометаморфизованном антраците.

Температура термообработки (°С): а - 1200 (типичная микродифрактограмма), б - 1400, в - 1800.

ванных углеродных материалов позволяют заключить, что определяющую роль в формировании крупных кристаллов в жесткой углеродной матрице при сравнительно низких температурах оказывает процесс удаления структурно входящей примеси. Концентрация гетероатомов в исходных высоко- и низкометаморфизо-

ванных антрацитах достигает 2.4 и 6.2 мас% соответственно. Поэтому так же, как в нефтяных высокосернистых косях, в которых образование крупных кристаллов совпадает с температурой десульфуризации [1, 2], в антраци- тах удаление структурно входящей примеси резко увеличивает дефектность исходной структуры, что может стимулировать массоперенос и формирование в локальных микрообъемах материала крупных (~1 мкм) кристаллов графита. Неконтролируемое активное развитие низкометаморфизованного углеродного материала может, как при синтезе углеродных волокон [7] или при старении C-SiC композита [4], приводить к нарушению сплошности материала.

### Выводы

Удаление структурно входящей примеси в процессе высокотемпературной обработки стимулирует формирование в локальных микрообъемах материала крупных кристаллов, имеющих структуру графита. Это приводит к пространственной неоднородности материала по фазовому и дисперсному составу. В низкометаморфизованном антраците процесс структурной перестройки развивается активнее и при более низких температурах. Формирование крупных кристаллов новой фазы, стимулированное химическим превращением, может приводить к нарушению сплошности материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 95-03-08494а).

### Список литературы

- [1] Fitzer E., Weisenburger S. // Carbon. 1976. V. 14. N 4. Р. 194-195.
- [2] Тюменцев В.А., Саунина С.И., Пережогина Н.М. и др. // ХТТ. 1989. № 5. С. 140-143.
- [3] Беленков Е.А., Тюменцев В.А., Фотиев А.А. // Неорг. материалы. 1995. Т. 31. № 5. С. 651-654.
- [4] Тюменцев В.А., Ягафаров Ш.Ш., Фотиев А.А. и др. // ЖНХ. 1991. Т. 36. № 7. С. 1874-1826.
- [5] Гагарин С.Г., Уланов Н.Н. // ХТТ. 1993. № 6. С. 66-74.
- [6] Lachter J., Bragg R.M. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. N 12. P. 8903-8905.
- [7] Подкопаев С.А., Тюменцев В.А., Ягафаров Ш.Ш., Саунина С.И. // ЖПХ. 1994. Т. 67. № 3. С. 433-435.