

УДК 546.26:548.735

ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА ФОРМЫ ПРОФИЛЕЙ РЕНТГЕНОВСКИХ ДИФРАКЦИОННЫХ ЛИНИЙ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ. ЧАСТЬ I. РАЗДЕЛЕНИЕ НА КОМПОНЕНТЫ

Е.А. Беленков

e-mail: belenkov@cgu.chel.su

Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Статья поступила 14 октября 2000 г.

1. Введение

Анализ профилей рентгеновских дифракционных максимумов один из основных методов позволяющих исследовать структуру углеродных материалов. Однако для графитоподобных углеродных материалов (УГМ) дифракционные линии асимметричны, в то время как методики анализа профилей базируются на основном положении о симметрии дифракционных максимумов [1]. Причем асимметрия рентгеновских дифракционных линий УГМ различна: линий 00ℓ обычно имеют размытие в стороны малых углов (рис. 3), дифракционные максимумы $hk0$ наоборот в сторону больших углов. Дифракционные максимумы УГМ в которых протекает каталитическая графитация бимодальны (рис. 4) [2—4]. Объяснить такую особенность углеродных максимумов традиционно пытаются исходя из предположения о существовании помимо графита еще нескольких фаз [5—10]. В результате методика анализа профилей линий УГМ заключается в предварительном их разделении на компоненты соответствующие различным фазам. Однако, нет единой точки зрения, какие фазы могут присутствовать в УГМ и соответственно на какие компоненты следует разделять их дифракционные максимумы. Так, например, ряд исследователей считают необходимым определять вклад в дифракционные максимумы углерода находящегося в состояниях: кристаллографически упорядоченном, монослойном и аморфном [5]. Другие производят разделение дифракционных линий на компоненты соответствующие турбостратному углероду, гексагональному и ромбоэдрическим графитам [6, 7]. Третьи допускают существование в углеродных материалах до пяти метастабильных фаз и анализируют дифракционные максимумы, разделяя на соответствующие компоненты [8—10]. Причем результаты разделения используются в качестве основного аргумента существования различных фаз в УГМ. Насколько обоснован такой подход, исследуется в данной работе.

2. Образцы и методы

В качестве образцов были взяты антрациты термообработанные в печи Таммана, так что скорость подъема температуры в печи составляла $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ в час. Время изотермической выдержки при максимальной температуре 3 часа. Исследованный температурный интервал $1400\text{—}2000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Рентгеноструктурные исследования выполнены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 на $\text{Co } k_{\alpha}$ излучении. Съёмка профилей дифракционных максимумов 002 выполнялась на диаграммную ленту, промеры интенсивностей выполняли с шагом $0,05^{\circ}$. В качестве эталона использовали кремний. Поправка формы профиля на инструментальное уширение выполнялось методом регуляризации. Межплоскостные расстояния определяли по центру тяжести линий. Размеры областей когерентного рассеяния находили по интегральной ширине линий [1].

Профили рентгеновских дифракционных максимумов разлагали на пять компонент соответствующих гипотетическим фазам [8, 9]. Предполагалось, что форма отдельной компоненты может быть описана функцией Гаусса:

$$I_i(2\theta) = \frac{A_i}{\sqrt{2\pi} \sigma_i} \exp\left(-\frac{(2\theta - 2\theta_{0i})^2}{2\sigma_i^2}\right), \quad (1)$$

где A_i — интегральные интенсивности; σ_i^2 — дисперсия; $2\theta_{0i}$ — угол дифракции соответствующий межслоевому расстоянию d_{002} характерному для i -ой метастабильной фазы. Разложение выполнялось путем нахождения коэффициентов A_i , σ_i , ($i = 1, \dots, 5$) так, чтобы сумма квадратов отклонений точек экспериментального максимума от расчетного максимума, полученного как сумма $k = 5$ компонент, была минимальна:

$$S = \sum_{i=1}^N (I_{\text{экс}}(2\theta_j) - I_{\text{рас}}(2\theta_j))^2 = \min; \text{ где } I_{\text{рас}}(2\theta_j) = \sum_{i=1}^k \frac{A_i}{\sqrt{2\pi} \sigma_i} \exp\left(-\frac{(2\theta_j - 2\theta_{0i})^2}{2\sigma_i^2}\right). \quad (2)$$

Величины $2\theta_{0i}$, ($i = 1, \dots, 5$) — задавались изначально; коэффициенты σ_i — находились методом последовательного приближения; A_i — методом наименьших квадратов.

Первоначально значения коэффициентов $2\theta_{0j}$ и σ_j фиксировались, в этом случае можно считать, что $I_j(2\theta)$ зависит только от A_j . Тогда коэффициенты A_j находятся в результате решения системы уравнений

$$\begin{cases} \frac{\partial S}{\partial A_1} = 0; \\ \frac{\partial S}{\partial A_k} = 0. \end{cases} \quad (3)$$

Подставляя из (2) явное значение функции S получим:

[illegible]

Проводя преобразования окончательно получается система из $k = 5$ линейных уравнений:

[illegible]

где

$$K_{mi} = \sum_{j=1}^N \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_i} \exp\left(-\frac{(2\theta_j - 2\theta_{0i})^2}{2\sigma_i^2}\right) \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_m} \exp\left(-\frac{(2\theta_j - 2\theta_{0m})^2}{2\sigma_m^2}\right),$$

$$B_m = \sum_{i=1}^N I_{\text{ЭК}}(2\theta_j) \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_m} \exp\left(-\frac{(2\theta_j - 2\theta_{0m})^2}{2\sigma_m^2}\right).$$

Решая систему уравнений (5) получали значение коэффициентов A_i . Для заданных значений коэффициентов $2\theta_{0i}$, σ_i и полученных значений A_i находили значение S . Такие расчеты выполняли для двух значений σ_i (1° и 2°), т. е. расчеты делались для $2^5 = 32$ случаев. Из полученных решений выбирали такое, для которого $S = \min$. Затем расчеты повторяли еще для 32 случаев при значениях σ_i находимых как $\sigma_i \pm \Delta\sigma$ от наилучшего найденного ранее значения ($\Delta\sigma = 1^\circ$). Процедуру уточненных расчетов продолжали далее еще шесть раз уменьшая каждый раз $\Delta\sigma$ в два раза, так что $\Delta\sigma$ при последнем расчете составляло $0,015625^\circ$.

Разложение было выполнено для 4 случаев: 1 — d_{002} пяти компонент соответствовали значениям приводимым Бреггом [8, 9], случаи 2—4 — когда d_{002} компонент, выбраны произвольно.

Таблица 1

Межплоскостные расстояния d_{002} компонент

Вариант разделения	Компоненты				
	1	2	3	4	5
1 (по Бреггу)	0,355 нм	0,344 нм	0,340 нм	0,3375 нм	0,3354 нм
2	0,351 нм	0,347 нм	0,343 нм	0,338 нм	0,334 нм
3	0,353 нм	0,346 нм	0,342 нм	0,338 нм	0,335 нм
4	0,357 нм	0,351 нм	0,348 нм	0,342 нм	0,337 нм

3. Результаты исследования

Было выполнено разложение профилей антрацитов обработанных при температурах 1400, 1600, 1800, 2000 °С. Пример разделения, для антрацита прокаленного при 1400 °С приведен на рис. 1 и в табл. 2.

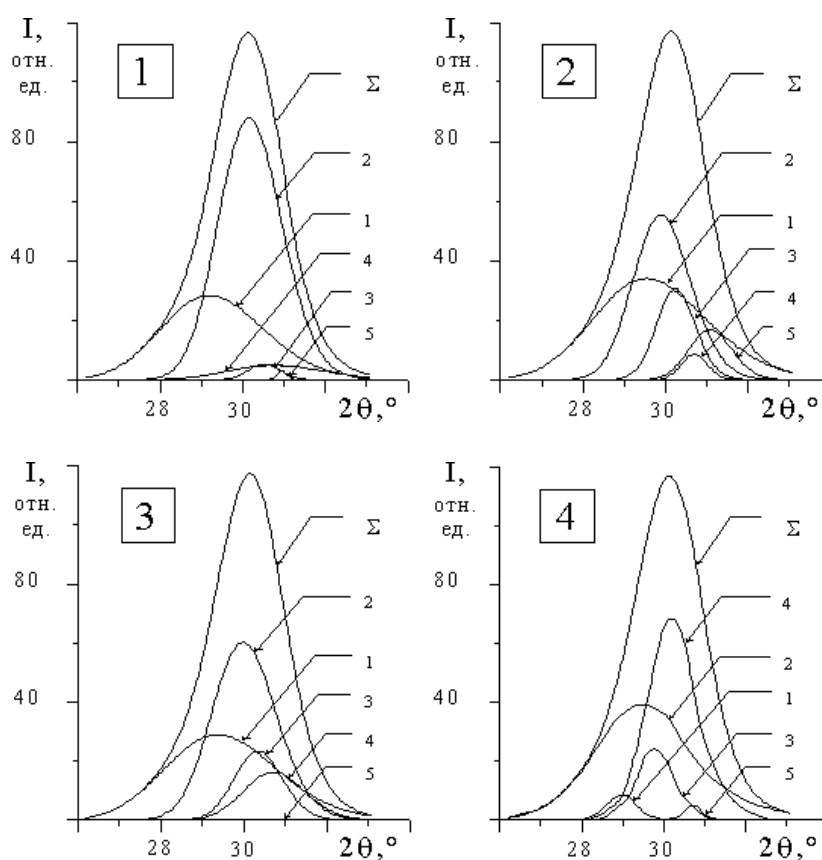


Рис. 1. Разделение профиля дифракционного максимума 002 антрацита термообработанного при 1400 °С на пять компонент:

1 — вариант разделения по Бреггу; 2, 3, 4 — произвольные варианты

Таблица 2

**Структурные характеристики полученные в результате разделения
дифракционного максимума 002 антрацита прокаленного
при $T = 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ на компоненты**

Вариант разделения	Структурные параметры	Компоненты					Суммарный максимум	
		1	2	3	4	5	расчет.	экспер.
	d_{002} , нм	0,355	0,344	0,340	0,3375	0,3354	0,3460	0,3461
	β , °	3,10	1,94	0,96	2,74	0,28	2,37	2,35
1	L_c , нм	3,42	5,46	11,06	3,88	38,47	4,48	4,52
(по Бреггу)	I , %	31,7	61,4	1,8	4,8	0,3	100	100
	I , отн. ед	1749,8	3396,2	99,5	265,0	16,9	5527	5529
	d_{002} , нм	0,351	0,347	0,343	0,338	0,334	0,3459	0,3461
	β , °	3,39	1,76	1,19	0,79	1,3	2,37	2,35
2	L_c , нм	3,13	6,04	8,91	13,51	8,20	4,49	4,52
	I , %	41,5	35,1	13,1	2,4	7,9	100	100
	I , отн. ед	2295,3	1944,0	726,1	132,9	434,6	5532	5529
	d_{002} , нм	0,353	0,346	0,342	0,338	0,335	0,346	0,3461
	β , °	3,33	1,94	1,45	1,82	5,63	2,36	2,35
3	L_c , нм	3,19	5,46	7,32	5,85	1,89	4,51	4,52
	I , %	34,8	42,3	12,2	10,7	0,02	100	100
	I , отн. ед	1920,3	2337,1	675,9	591,3	1,1	5525	5529
	d_{002} , нм	0,357	0,351	0,348	0,342	0,337	0,3459	0,3461
	β , °	0,87	3,33	1,26	1,70	0,53	2,36	2,35
4	L_c , нм	12,21	3,19	8,42	6,24	19,96	4,50	4,52
	I , %	2,6	44,2	9,8	42,7	0,7	100	100
	I , отн. ед	144,3	2444,4	540,2	2365,0	39,6	5533	5529

Примечание: d_{002} — межплоскостное расстояние; β — интегральная ширина; L_c — средние размеры ОКР; I — интенсивность

Для всех исследованных образцов установлено, что разложение можно успешно выполнить во всех 4-х случаях: сумма квадратов отклонений модельных профилей от экспериментального профиля была меньше суммы квадратов ошибок определения интенсивностей при съемке экспериментальных максимумов. Действительно, например, для образца с $T = 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ экспериментальные ошибки фиксации формы профиля, находимые как сумма квадратов ошибок определения интенсивностей, составляют $S_{\text{эксп}} = 139$ относительных единиц. В то время как расхождения расчетных функций с экспериментом составляют 101, 128, 115 и 110 относительных единиц для 1—4 вариантов разделения соответственно. Следовательно, результаты разделения зависят от начального допущения о существовании метастабильных фаз и не могут служить доказательством их существования.

4. Обсуждение

Основным доводом в пользу необходимости разделения максимумов 002 углеродных материалов на компоненты, является утверждение о сильном перекрытии компонент и невозможности их раздельного наблюдения [9]. Однако с увеличением угла дифракции расстояние между компонентами должно увеличиваться. Для того, чтобы ответить на вопрос возможно ли раздельное наблюдение компонент было выполнено построение модельных картин дифракционных

максимумов состоящих из компонент с $d_{002} = 0,34$ нм и $d_{002} = 0,3375$ нм. В результате установлено, что при размерах ОКР $L_c = 40 \div 50$ нм дифракционный максимум 004 бимодальный, а дифракционный максимум 006 четко разделился на две линии соответствующих каждой из фаз (рис. 2). Следовательно, возможна экспериментальная проверка существования метастабильных фаз. Таким образом, если гипотеза Брэгга верна, дифракционный максимум 006 углеродных материалов имеющих размеры ОКР более 40 нм должен состоять из отдельно наблюдаемых компонент, соответствующих метастабильным фазам.

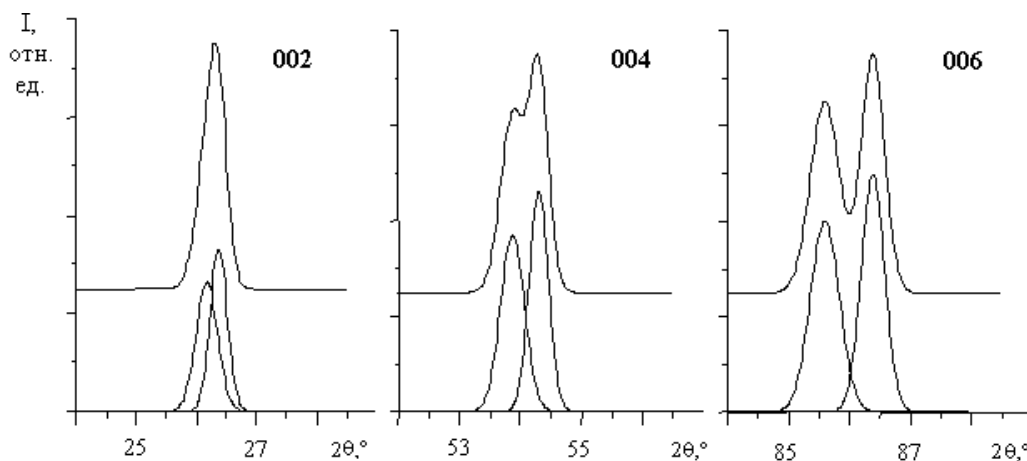


Рис. 2. Модельные дифракционные максимумы углеродного материала состоящего из двух гипотетических метастабильных фаз с $d_{002} = 0,34$ и $0,3375$ нм с размерами областей когерентного рассеяния 40 и 50 нм соответственно

В качестве экспериментальной проверки была выполнена съемка дифракционных максимумов 002, 004, 006 нефтяного кокса прокаленного при 2200°C с $d_{002} = 0,339$ нм, $L_c = 55$ нм. Однако даже максимум 006 оказался сплошным и отдельные компоненты, соответствующие метастабильным фазам не наблюдались (рис. 3). Следовательно, гипотеза о существовании метастабильных фаз противоречит экспериментальным данным, и разделение дифракционных максимумов на компоненты соответствующие метастабильным фазам не имеет смысла.

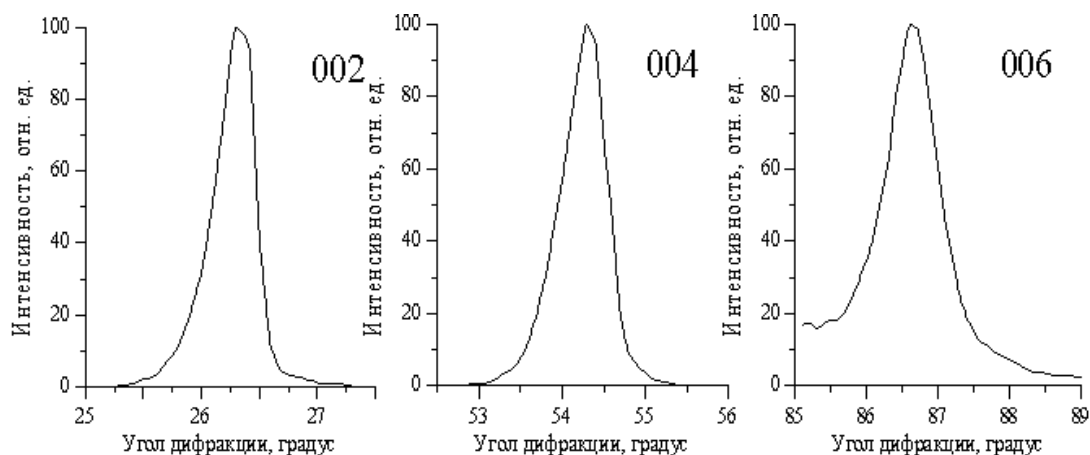


Рис. 3. Профили дифракционных максимумов 00 ℓ нефтяного кокса термообработанного при 2200°C (исходное содержание примесей менее 0,1 мас. %)

Однако бимодальность дифракционных максимумов 00 ℓ углеродных материалов имеет место, в случае каталитической графитации, то есть, когда в результате каталитического влияния примесей происходит образование кристаллов графита в матрице из турбостратного углерода при низких температурах [2—4]. Примером могут служить дифракционные максимумы 002 и 004 кокса с содержанием серы 2,5 мас.% обработанного при $T = 1600^\circ\text{C}$ (рис. 4). Максимумы

состоят из двух компонент, расстояние между которыми увеличивается с увеличением угла дифракции. Однако низкая интенсивность дифракционных максимумов высших порядков 006 и т. д. не позволяет экспериментально фиксировать компоненты отдельно. Поэтому в случае каталитической графитации профили необходимо разделять на две компоненты, соответствующие графиту и турбоостратному углероду, в соответствии с методикой предложенной в работе [3].

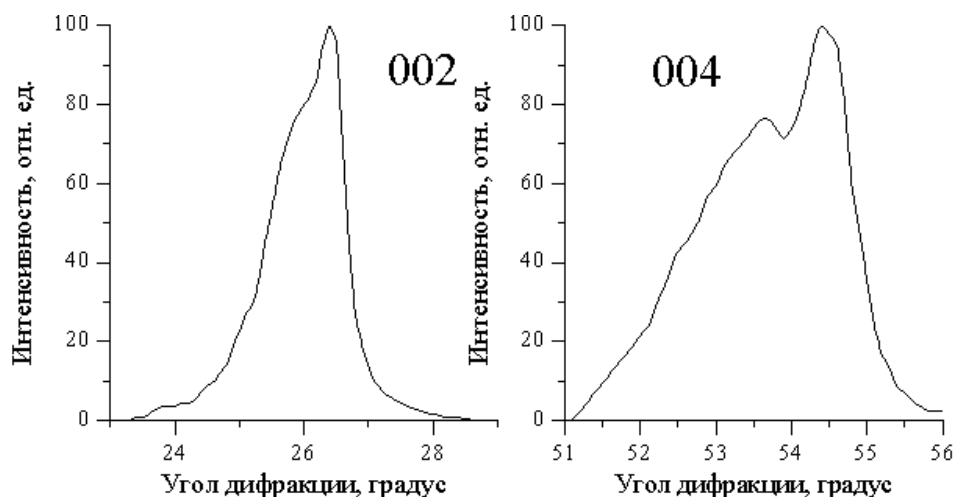


Рис. 4. Профили дифракционных максимумов 00 ℓ нефтяного кокса термообработанного при 1600 °С, содержащего перед термообработкой 2,5 мас. % серы

Список литературы

1. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. — М.: Металлургия, 1982. — 632 с.
2. Fitzer E., Weisenburger S. Evidence of Catalytic Effect of Sulphur on Graphitization Between 1400 and 2000 °C // Carbon. — 1976. — Vol. 14. — P. 195—198.
3. 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.
4. Tyumentsev V.A., Belenkov E.A., Shveikin G.P., Podkopaev S.A. The Effect of Sulfur and Other Impurities on Carbon–Graphite Transition // Carbon. — 1998. — Vol. 36, No 7—8. — P. 845—853.
5. Нагорный В.Г., Хакимова Д.К., Кашулина Л.А. Метод определения содержания морфологических форм в углеродных материалах // Химия твердого топлива. — 1970. — № 6. — С. 87—94.
6. Mateos J.M., 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. — P. 1159—1178.
7. Плешаков В.Ф. Метод разделения рефлексов со сложным профилем на отдельные компоненты в рентгеновской дифрактометрии углеродных материалов // Кристаллография. — 1991. — Т. 36, № 4. — С. 866—871.
8. Aladekomo J.B. and Bragg R.H. Structural Transformations Induced in Graphite by Grinding: Analysis of 002 X-Ray Diffraction Line Profiles // Carbon. — 1990. — Vol. 28, No 6. — P. 897—906.
9. Bragg R.H. Lattice Parameters of Metastable Phases of Graphite // Proceeding of the International Carbon Conference, Essen, Germany. — 1992. — P. 192—193.
10. Ковалев И.Н. О структуре остаточных соединений графита // Вестник Челябинского государственного педагогического университета. Серия 4. — 1998. — № 2. — С. 44—52.