Известия Челябинского научного центра, вып. 3 (16), 2002

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 546.26

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ОКСИДА ВАНАДИЯ НА ПРОЦЕСС ГРАФИТАЦИИ КОКСО–ПЕКОВЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Е.В. Новиков (1), Е.А. Беленков (1), Е.М. Байтингер (2)
e–mail: belenkov@cgu.chel.su

(1) Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Россия

(2) Челябинский государственный педагогический университет, г. Челябинск, Россия

Статья поступила 26 июня 2002 г.

Введение

Процесс получения графита из органического сырья достаточно сложен, трудоемок и энергоемок. Поэтому поиск путей оптимизации этого процесса играет важную роль как для науки об углероде, так и для практики электродного производства. Среди известных способов улучшения качества искусственного графита есть метод катализа. Введение в исходный коксо–пековый композит добавок способствует улучшению качества графита. Согласно имеющимся данным к каталитической графитации должно приводить присутствие в углеродных материалах элементов, которые могут образовывать карбиды [1—3]. Для полного понимания механизмов каталитической графитации необходимо наличие экспериментальных данных с как можно большим числом различных элементов таблицы Менделеева. Поэтому целью данной работы было исследование каталитической графитации коксов в присутствии ванадия, влияние которого не достаточно изучено.

1. Образцы и методы исследования

Образцы получены в лабораторных условиях по керамической технологии из смеси 70 % нефтяного кокса и 30 % каменноугольного среднетемпературного кокса. Добавки V_2O_5 в количестве 1; 2,5 и 5 % вводились в исходную шихту. С помощью прошивного прессования получены компактные цилиндрические образцы, которые в последствии подвергались обжигу (<1300 °С) и графитации в печи Таммана. Подробнее с методикой получения образцов можно ознакомиться в монографиях [1, 2]. Термическая обработка осуществлялась в закрытых графитовых контейнерах с использованием графитового порошка в качестве пересыпки при температурах 1500, 1900, 2200, 2500 °С. Выдержка при каждой конкретной температуре производилась в течении 1 часа. Остывали образцы вместе с печью.

Рентгеноструктурные исследования выполнены на дифрактометре ДРОН–3 (Cu k_α — излучение с λ = 0,15418 нм). Съемка профилей дифракционных максимумов выполнялась со скоростью 0,25° в минуту. Межплоскостные расстояния (d) рассчитывали по центру тяжести линий [4]. Средние размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) (L) определяли по интегральной ширине дифракционных линий (β) [4], в качестве эталонов использовали кремний и карбид кремния. Разделение перекрывающихся дифракционных максимумов на компоненты выполнено по методике описанной в работе [5].

2. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены профили дифракционных максимумов 002 исследованных углеродных материалов. Интегральная ширина β дифракционных линий 002 уменьшается с ростом температуры обработки в среднем от 1,56 до 0,2°. Такое изменение интегральной ширины обусловлено изменением средних размеров областей когерентного рассеивания (ОКР) или L_c в направлении кристаллографической оси «*c*», перпендикулярной слоям. L_c постепенно увеличивается с ростом температуры обработки от 5 нм при T = 1500 °С до 45 нм при 2500 °С. Рост размеров ОКР при увеличении температуры обработки сопровождается смещением положения центра тяжести дифракционных максимумов 002 в сторону больших углов (рис. 1). Это обуславливается постепенным уменьшением средних межплоскостных расстояний d_{002} от 0,344 нм при 1500 °С до значений близких к характерным для идеального графита при 2500 °С (табл. 1).

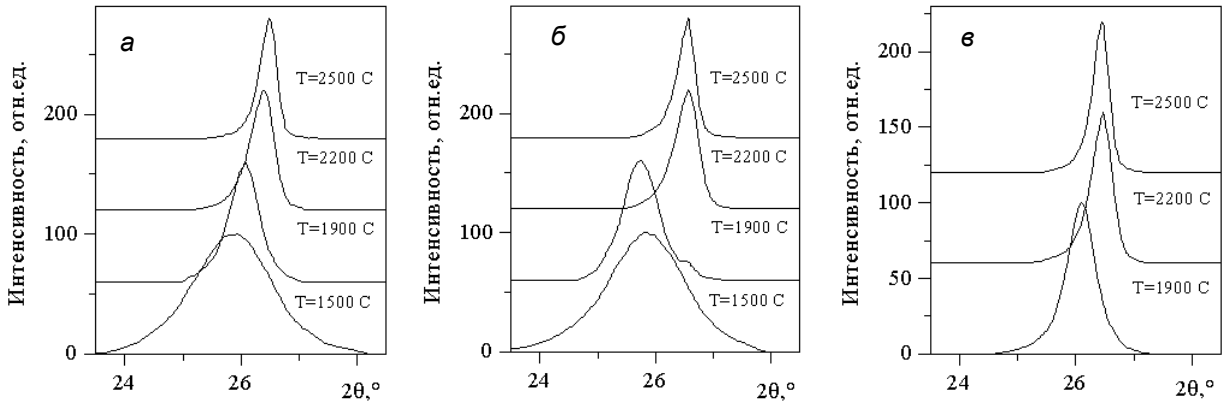

Рис. 1. Профили рентгеновских дифракционных максимумов 002 углеродных материалов содержащих в исходном состоянии:

а — 1 мас.% V_2O_5; *б* — 2,5 мас.% V_2O_5; *в* — 5 мас.% V_2O_5

Таблица 1

Параметры структуры углерода, определенные по рентгеновским дифракционным линиям 002

Содержание V_2O_5	T, °С	d_{002}, нм	β, °	L_c, нм	I, отн. ед
1 мас. %	1500	0,3443	1,56	5,79	33154
	1900	0,3418	0,497	18,2	38500
	2200	0,3383	0,362	25,0	50820
	2500	0,3369	0,207	43,7	—
2,5 мас. %	1500	0,3449	1,53	5,89	26526
	1900	0,3453	0,657	13,75	—
	1900 комп. 1	0,33502	0,222	40,75	4,2 %
	1900 комп. 2	0,34574	0,623	14,52	95,8 %
	2200	0,3361	0,347	26,1	35050
	2500	0,3361	0,216	41,9	39120
5 мас. %	1900	0,3415	0,504	17,9	22415
	2200	0,3373	0,302	29,9	23130
	2500	0,3373	0,197	45,9	—

Величина d_{002} для образца с 2,5 мас.% V_2O_5 при температуре термообработке 1900 °С выпадает из общего хода зависимости. Это происходит вследствие бимодальности дифракционного максимума 002 (рис. 1, *б*), что диктует необходимость разделения его на компоненты.

Это разделение было выполнено. Данные приведены в табл. 1. При разделении первая компонента имеет параметры структуры близкие к характерным для графита (межплоскостное расстояние d_{002} = 0,3350 нм практически совпадает значением 0,3354 нм характерным для графита. Интегральная ширина первой компоненты β составляет всего 0,22°, что обусловлено большими средними размерами ОКР (по сравнению с размерами ОКР второй компоненты), которые достигают 41 нм. Вторая компонента соответствует слабо упорядоченному турбостратному углероду. Интегральная ширина β, средние размеры ОКР и межплоскостное расстояние d_{002} этой компоненты близки к значениям, которые определяются из параметров суммарного максимума. Это объясняется тем, что вклад второй компоненты в интегральную интенсивность суммарного максимума составляет 95,8 %.

На рис. 2 представлены фрагменты рентгенограмм углеродных материалов в области углов дифракции, характерных для рефлекса 110 графита. В данной области наблюдается три дифракционных максимума: 110 углерода, 311 и 222 карбида ванадия.

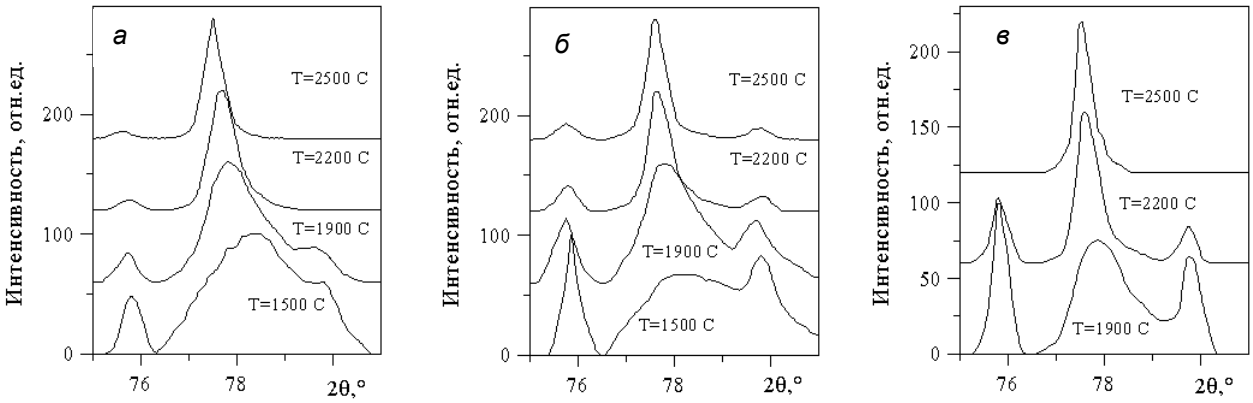

Рис. 2. Фрагменты рентгенограмм углеродных материалов, содержащих в исходном состоянии:
а — 1 мас.% V_2O_5; *б* — 2,5 мас.% V_2O_5; *в* — 5 мас.% V_2O_5

Таблица 2

Параметры структуры углерода, определенные по рентгеновским дифракционным линиям 110

Содержание V_2O_5	*T*, °C	*d*, нм	β, °	L_a, нм	*I*, отн. ед	*I*, %
1 мас.%	1500	0,1219	1,92	5,91	1103	88,1
	1900	0,1224	1,11	10,2	1974	83,5
	2200	0,1227	0,49	23,3	2623	100
	2500	0,1230	0,23	50,0	2754	100
2,5 мас.%	1500	0,1223	1,57	7,25	436	50,4
	1900	0,1224	1,05	10,7	689	68,9
	2200	0,1226	0,45	25,0	1201	92,6
	2500	0,1228	0,31	36,8	1434	93,0
5 мас.%	1900	0,1224	1,08	10,5	662	71,6
	2200	0,1226	0,41	27,6	903	88,0
	2500	0,1229	0,22	52,6	218	100

Перекрытие дифракционных максимумов 110 углерода и 222 карбида ванадия обусловило необходимость предварительного их разделения по методике [5]. Дальнейший раздельный анализ максимумов показал, что интегральная ширина β дифракционных линий 110 углерода плавно уменьшается с ростом температуры обработки от 1,9° при 1500 °C до 0,2° при 2500 °C.

Такое изменение интегральной ширины β обусловлено увеличением средних размеров ОКР L_a углеродного материала. Так, величина L_a увеличивается от 6 нм при 1500 °С до 50,0 нм при 2500 °С. Рост размеров ОКР при увеличении температуры обработки сопровождается смещением положения центра тяжести дифракционных максимумов 110 в сторону меньших углов (рис. 2), что обуславливается постепенным увеличением межплоскостных расстояний d_{110} от 0,1222 до 0,1230 нм при подъеме температуры обработки от 1500 до 2500 °С (табл. 2).

Как уже отмечалось (см. рис. 2, 3), в эксперименте обнаружены дифракционные максимумы карбида ванадия 311 и 222. В таблице 3 представлены характеристики структуры VC, определенные в результате анализа профиля дифракционного максимума 311. Установлено, что интегральная ширина дифракционных максимумов β постоянна в пределах одной концентрации, но уменьшается с ростом концентрации от 1 до 5 мас.% от 0,5 до 0,2°. Постоянство интегральной ширины обуславливает так же постоянство средних размеров ОКР VC при одинаковой концентрации V_2O_5 не зависимо от температуры обработки.

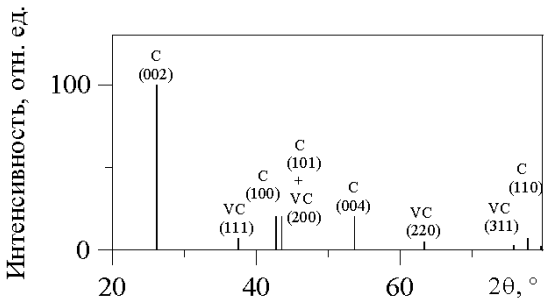

Рис. 3. Штрих–рентгенограмма образца, содержащего в исходном состоянии 1 мас.% V_2O_5 и прошедшего термообработку 1900 °С

Таблица 3

Структурные параметры карбида ванадия, определенные по рентгеновским дифракционным линиям 311

Содержание V_2O_5	*T*, °С	d_{311}, нм	β, °	*L*, нм	*I*, отн. ед
1 мас.%	1500	0,1253	0,495	22,6	119
	1900	0,1255	0,479	23,3	163
	2200	0,1254	0,479	23,3	144
	2500	0,1256	0,463	24,1	125
2,5 мас.%	1500	0,1252	0,204	54,8	388
	1900	0,1254	0,349	31,9	385
	2200	0,1254	0,274	40,7	342
	2500	0,1254	0,285	39,2	311
5 мас.%	1900	0,1253	0,217	51,5	541
	2200	0,1253	0,227	49,2	485

Изменение концентрации оксида ванадия в образцах не оказывает влияние на межплоскостное расстояние $d_{311,}$ оно постоянно и имеет значение порядка 0,1254 нм. Увеличение концентрации V_2O_5 приводит к пропорциональному увеличению интегральной интенсивности рефлексов 311 карбида ванадия (что свидетельствует о соответствующем увеличении карбида формирующегося в образцах), она увеличивается от 150 отн. ед при концентрации в 1 мас.% до 500 отн. ед при 5 мас.%.

Зависимости основных структурных параметров УГМ от температуры обработки представлены на рис. 4. График зависимости межплоскостного расстояния d_{002} углеродных материалов от температуры обработки для всех экспериментальных концентраций представлен на рис. 4, *а*. Общий ход зависимостей одинаков — межплоскостное расстояние d_{002} уменьшается с возрастанием температуры обработки. Выпадение точки при 1900 °С связано с бимодальностью максимума

при гетерогенной графитации. На рис. 4, *б* и 4, *в* представлены графики зависимости средних размеров ОКР L_c и L_a от температуры обработки для всех экспериментальных концентраций. Как видно из рисунка с увеличением температуры происходит рост средних размеров ОКР вне зависимости от концентрации примеси ванадия, ход зависимости одинаков. Зависимости интегральных интенсивностей дифракционных максимумов 002 от температуры обработки представлен на рис. 4,*г*. Значения *I* увеличивается с ростом температуры и уменьшается с увеличением концентрации оксида ванадия. По–видимому, уменьшение интенсивности углеродных рефлексов с ростом концентрации примеси обусловлено уменьшением количества углеродной фазы в образцах за счет увеличивающегося количества карбида ванадия.

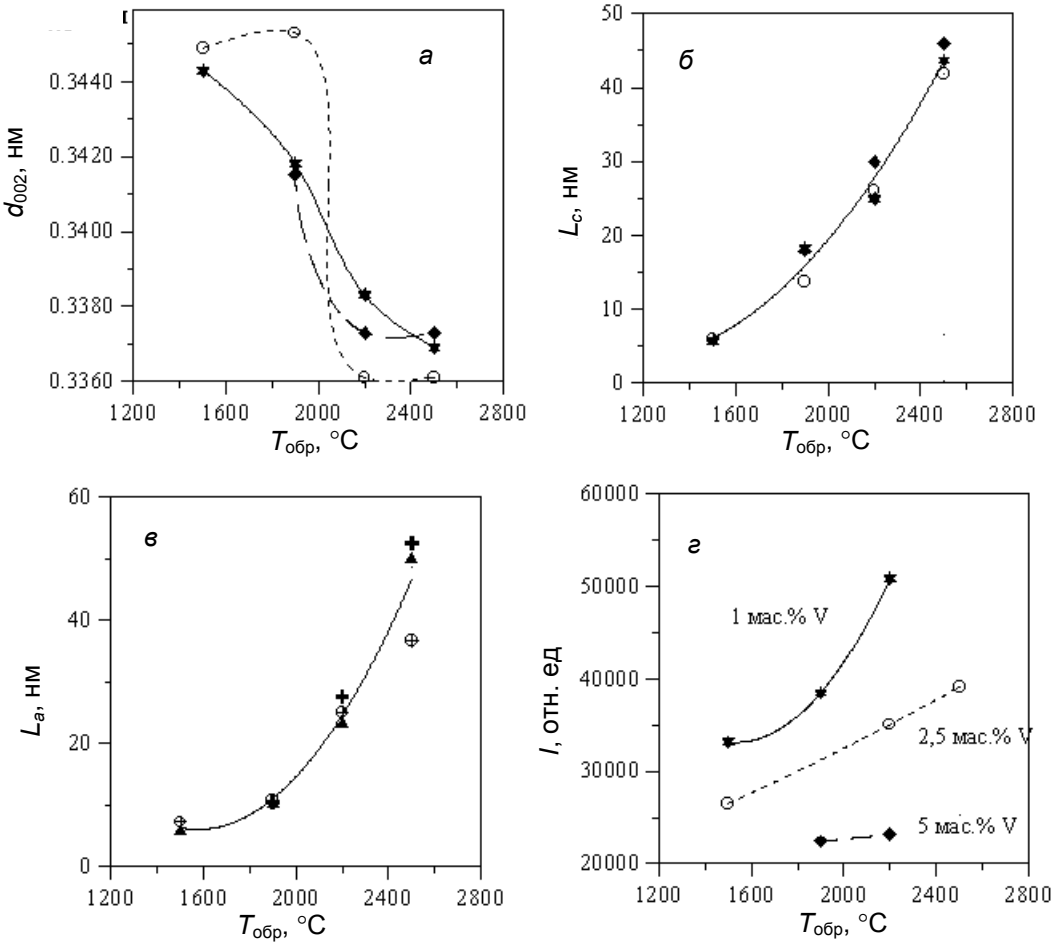

Рис. 4. Зависимости основных структурных параметров УГМ от температуры обработки:

а — $d_{002} = f\,(T_{обр})$; *б* — $L_c = f\,(T_{обр})$; *в* — $L_a = f\,(T_{обр})$; *г* — $I = f\,(T_{обр})$

Анализ взаимосвязей между структурными параметрами углерода демонстрирует наличие отчетливых зависимостей d_{002}, d_{110}, L_c от L_a. Ход зависимостей аналогичен наблюдаемым для других углеродных материалов. Наиболее интересной представляется взаимосвязь средних размеры ОКР L_c и L_a, задающая форму кристаллов турбостратного углерода (рис. 5). Установлено, что эта зависимость хорошо описывается уравнением $L_c = k \cdot L_a$, где значение коэффициента k = 0,98128. Теоретически рассчитанное значение коэффициента k для равновесной огранки кристаллов примерно в три раза меньше экспериментально наблюдаемого значения, что указывает на существенно неравновесные механизмы кристаллообразования в исследованных углеродных материалах.

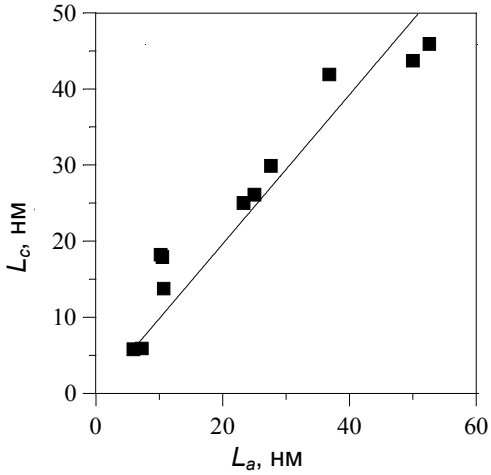

Рис. 5. Зависимость средних размеров ОКР L_c от L_a

Выводы

1. Рост температуры обработки приводит к изменению параметров структуры углеродных материалов, наблюдается рост средних размеров ОКР и изменение межплоскостных расстояний до значений близких к таковым для графита.
2. Установлено, что каталитическое влияние ванадия наблюдается в узком температурном интервале около 1900 °С. Вариация концентрации добавки оксида ванадия в интервале от 1 до 5 мас.% не оказывает заметного влияния на процесс.

Список литературы

1. Шулепов С.В. Физика углеграфитовых материалов. М.: Металлургия, 1990. 336 с.
2. Островский В.С., Виргильев Ю.С., Костиков В.И., Шипков Н.Н. Искусственный графит. М.: Металлургия, 1986, 272 с.
3. Шипков Н.Н., Костиков В.И., Непрошин Е.И., Демин А.В. Рекристаллизованный графит. М.: Металлургия. 1979. 184 с.
4. Уманский Я.С., Скаков Ю.А. и др. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
5. 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.