Известия Челябинского научного центра, вып. 3 (24), 2004

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 546.26

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ ГРАФИТА ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ РАЗМОЛЕ

С.В. Опалев, Е.А. Беленков
e–mail: belenkov@cgu.chel.su

Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Статья поступила 8 августа 2004 г.

## Введение

Согласно ряду исследований, изменение межслоевых расстояний в углеродных материалах при графитации, размоле и облучении нейтронами происходит немонотонно [1—7]. Наблюдаются области стабилизации значений $d_{002}$, которые истолковывают как доказательство существования метастабильных фаз с фиксированными значениями межслоевых расстояний. Однако такие закономерности фиксируются только, если структурные параметры определяют по дифракционным максимумам 002, если межслоевые расстояния находят по максимумам 004, то зависимости становятся монотонными и стабилизация не наблюдается [8]. На сколько реальным является немонотонное изменение параметров структуры графита до сих пор остается не до конца выяснены, в том числе по тому, что известные зависимости построены по малому числу экспериментальных значений. Необходима тщательная проверка — действительно ли параметры изменяются ступенчато, наиболее легко это проверить на размалываемом графите. Поэтому цель данной работы составило экспериментальное исследование изменения параметров структуры графита при размоле.

## 1. Образцы и методы исследования

Экспериментальное исследование изменений кристаллической структуры графита при размоле, было выполнено на искусственном поликристаллическом графите. Графит размалывался в шаровой мельнице, в течение 74 часов. Время подготовки каждого образца для определения их структурных параметров составляло 2 часа, начиная с 30 часов размола, оно было увеличено до 4–х часов.

Рентгеноструктурный анализ был выполнен на дифрактометре ДРОН–3 (Cu $k_\alpha$ — излучение). Межплоскостные расстояния ($d_{002}$ и $d_{110}$) рассчитывали по центру тяжести дифракционных линий (002 и 110). Средние размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) (в направлении кристаллографических осей «с» ($L_c$) и «а» ($L_a$)) были определены по интегральной ширине дифракционных линий $(\beta)$, в качестве эталонов использовали кремний и карбид кремния.

## 2. Экспериментальные результаты и обсуждение

В ходе исследования установлено, что изменение межслоевого расстояния $d_{002}$ и средних размеров ОКР $L_c$, а так же изменение межслоевого расстояния $d_{110}$ и средних размеров ОКР $L_a$, действительно происходит не монотонно. Результаты экспериментальных исследований представлены на следующих плакатах.

Межслоевые расстояния $d_{002}$ (рис. 1) стабилизируются в диапазонах времени размола 2…12, 14…42 и 48…74 часов, соответствующие этим интервалам значения —- 0,3361, 0,3367 и 0,3373 нм соответственно. Следует отметить, что значения, при которых происходит стабилизация межслоевых расстояний, отличаются от наблюдавшихся ранее в экспериментальных данных других исследователей [2—7]. Средние размеры ОКР изменяются в тех же интервалах времени размола, при $L_c$ — 22, 18,3 и 13,7 нм соответственно (рис. 2). Аналогичные изменения происходят и со средними межслоевыми расстояниями $d_{110}$ и размерами ОКР $L_a$. Ступенчатое изменение межслоевых расстояний $d_{110}$ (рис. 3), менее выражено, в отличие от $d_{002}$. Стабилизацию значений межслоевых расстояний можно наблюдать в интервалах времени размола 2…24, 26…50 и 54…74 часов, этим интервалам соответствуют средние значения межслоевого расстояния $d_{110}$ — 0,1232, 0,1230, 0,1229 нм. Средние размеры ОКР стабилизируются в тех же интервалах времени размола (рис. 4), при $L_a$ — 21,2, 18,7 и 16,8 нм соответственно.

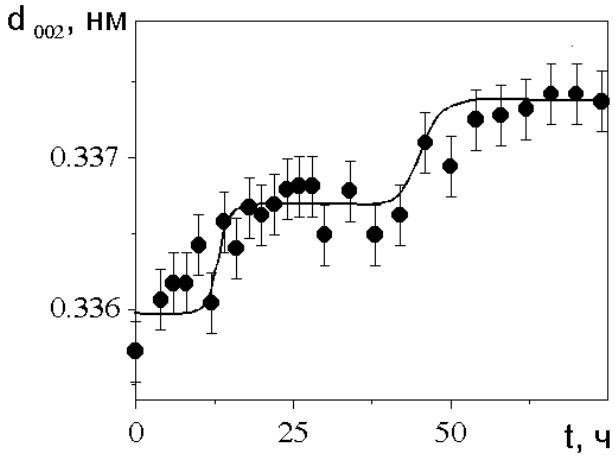


Рис. 1. Зависимость средних межслоевых расстояний $d_{002}$ от времени размола

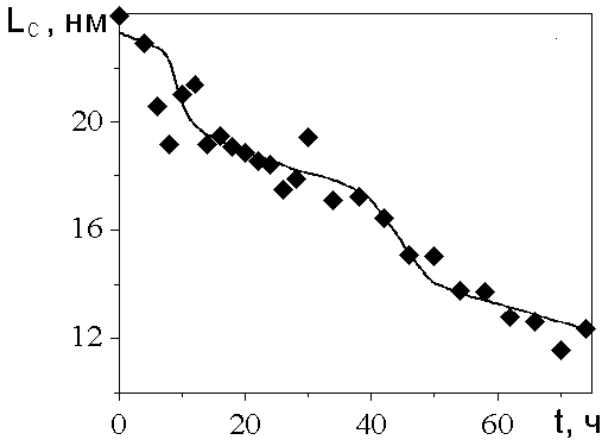


Рис. 2. Зависимость средних размеров ОКР $L_c$ от времени размола.

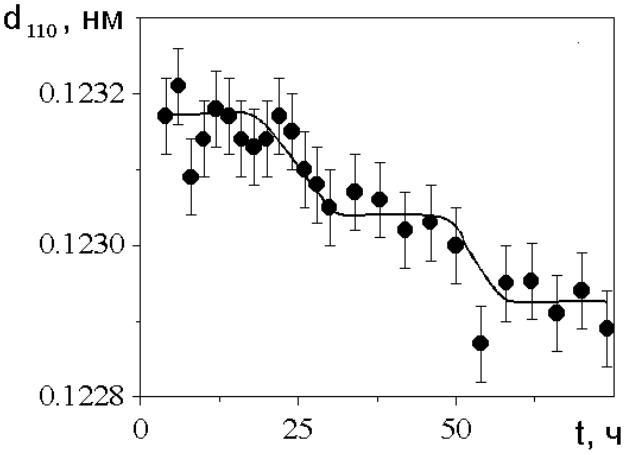


Рис. 3. Зависимость средних межслоевых расстояний $d_{110}$ от времени размола

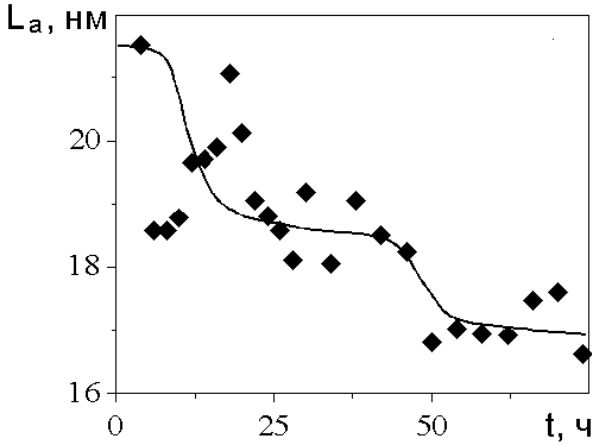


Рис. 4. Зависимость средних размеров ОКР $L_a$ от времени размола

Таким образом в результате экспериментального исследования структуры размалываемого графита было установлено, что все основные структурные параметры (а не только межплоскостные расстояния, как в работах Брегга [3—7]) изменяются не монотонно. Возникает вопрос, изменение какого из параметров первично и есть ли взаимосвязь между параметрами. Результаты анализа взаимосвязей параметров структуры представлены далее.

На рис. 5 представлена зависимость межслоевых расстояний $d_{002}$ от средних размеров областей когерентного рассеяния $L_c$. Зависимость такова, что при больших размерах ОКР $L_c$, $d_{002}$ стремятся к значению характерному для монокристаллов графита, а при уменьшении, меж-

слоевые расстояния больше чем в идеальной структуре графита. Также наблюдается отчетливая зависимость межслоевых расстояний $d_{110}$ от средних размеров областей когерентного рассеяния $L_a$ (рис. 6). Зависимость такова, что при больших значениях $L_a$, $d_{110}$ стремятся к значению характерному для монокристаллов графита, а при малых значениях размеров ОКР, межслоевые расстояния меньше, чем в идеальной структуре графита. Кроме того, наблюдается взаимосвязь межслоевых расстояний $d_{002}$ и средних размеров ОКР $L_a$ (рис. 7), а так же взаимосвязь средних размеров кристаллов $L_c$ и $L_a$ (рис. 8).

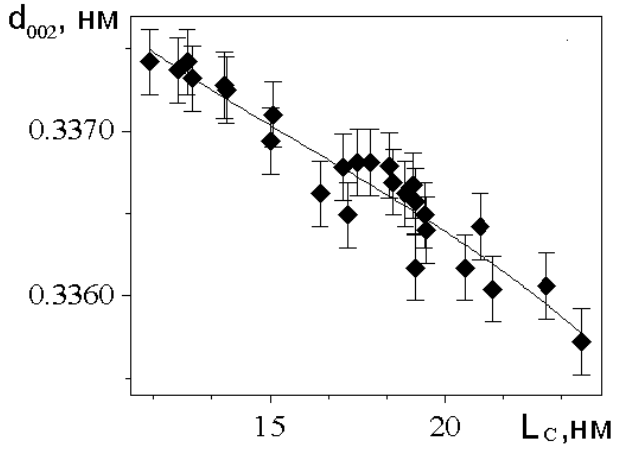


Рис. 5. Зависимость средних межслоевых расстояний $d_{002}$ от средних размеров ОКР $L_c$

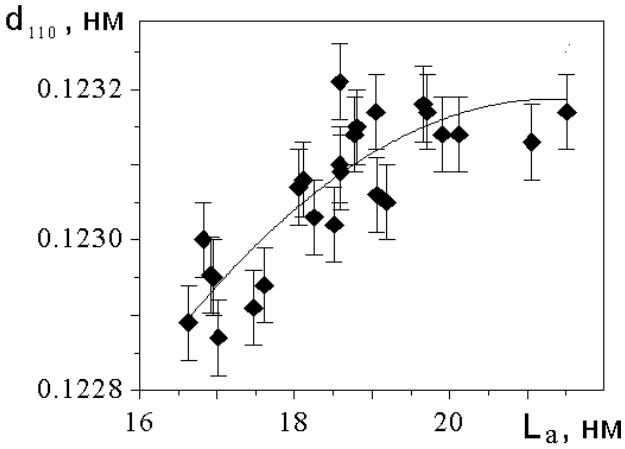


Рис. 6. Зависимость средних межслоевых расстояний $d_{110}$ от средних размеров ОКР $L_a$

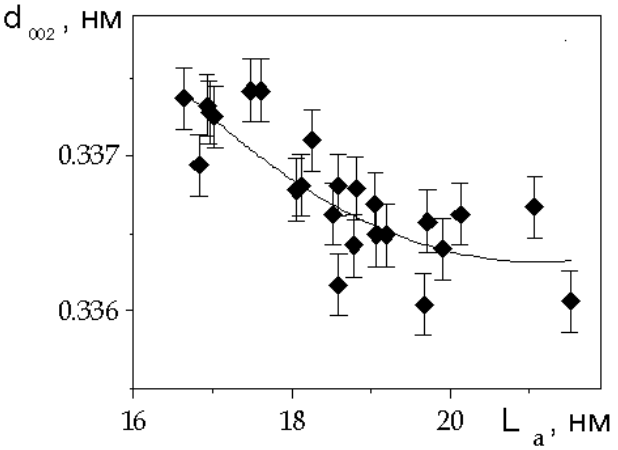


Рис. 7. Зависимость средних межслоевых расстояний $d_{002}$ от средних размеров ОКР $L_a$

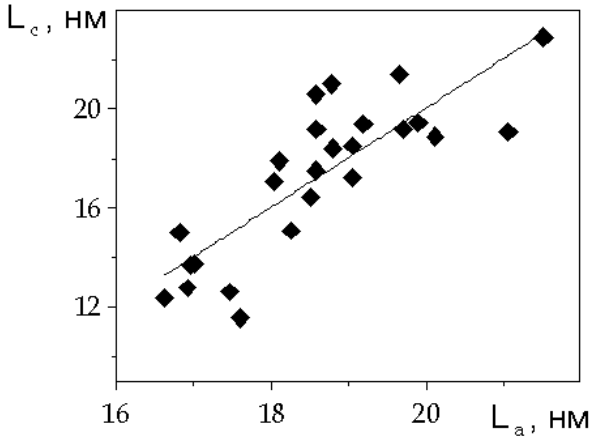


Рис.8. Зависимость средних размеров ОКР $L_c$ от средних размеров ОКР $L_a$

## Выводы

1. Структурные параметры размалываемого графита (межслоевые расстояния $d_{002}$, $d_{110}$ и средние размеры ОКР $L_c$ и $L_a$) изменяются немонотонно — имеются диапазоны времени размола в которых наблюдается стабилизация значений структурных параметров.

2. Наблюдаются зависимости между всеми основными структурными параметрами, аналогичные зависимостям характерным для других углеродных материалов [9, 10], поэтому немонотонное изменение одного параметра должно вызывать соответствующее изменение другого.

**Список литературы**

1. Pacault A. The kinetics of graphitization // Chemistry and Physics of Carbon, New York: Dekker, 1971. Vol. 7. P. 107—154.
2. Pacault A. Along the Carbon Way // Carbon, 1974. Vol. 12, № 1. P. 1—25.
3. Bragg R.H., Aladekomo J.B. Structural Transformations Induced in Graphite by Grinding: Analysis of 002 X–ray Diffraction Line Profiles // Carbon, 1990. Vol. 28, № 6. P. 897—906.
4. Bragg R.H., Kaburagi Y., Hishiyama Y. Characterization of Metastable Phases in Carbon and Graphite // XX Biernial Conference on Carbon. Santa Barbara, 1991. P. 103—104.
5. Bragg R.H. The significance of $d_{002}$ Studies of Graphitization // Carbon 90. Paris, 1990. P. 171—172.
6. Bragg R.H. Parameters of Metastable Phases of Graphite // Proceeding of the International Carbon Conference. Essen, 1992. P.192—193.
7. Lachter J., Bragg R.H. Interstitial in Graphite and Disorder Carbons // Phys. Rev. B., 1986. Vol. 33, № 12. P. 8903—8905.
8. Fishbach D.B. The Kinetics and Mechanism of Graphitization. // Chemistry and Physics of Carbon, 1971. Vol. 7. P. 1—105.
9. Беленков Е.А. Взаимосвязь структурных параметров углеродного волокна на основе полиакрилонитрила // Журнал прикладной химии, 1999. Т. 72, вып. 9. С. 1526—1530.
10. Беленков Е.А. Формирование структуры графита в мелкокристаллическом углероде // Неорганические материалы, 2001. Т. 37, № 9. С. 1094—1101.