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

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 546.26

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ ГРАФИТА ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ РАЗМОЛЕ

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

Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Статья поступила 8 августа 2004 г.

Введение

Переход неупорядоченного углерода в графит — графитация, развивающаяся при высокотемпературной обработке углеродсодержащих материалов, интенсивно исследуется уже более 100 лет. Однако, не смотря на большой объем экспериментальных результатов до сих пор нет однозначного ответа на то, каков механизм этого процесса. Одной из наиболее проработанных подходов к описанию графитации является теория Майера–Меринга–Пакулта [1, 2], получившая дальнейшее развитие в работах Брегга с соавторами [3—7]. Согласно этому подходу процесс графитации это ряд последовательных фазовых превращений метастабильных углеродных фаз. Основными экспериментальными результатами, на которых базируется эта теория, являются данные о ступенчатом изменении межплоскостных расстояний в ходе графитации, и аморфизации графита при размоле и облучении нейтронами [3—8]. Однако такая точка зрения не объясняет ряда экспериментальных фактов — существование графитирующихся и неграфитирующихся углеродных материалов, различные температуры превращения разных материалов в графит и зависимость параметров кристаллической структуры углеродных материалов от размеров кристаллитов [8—10]. Более корректной представляется рассмотрение графитации как процесса роста размеров кристаллов, который обуславливает соответствующие изменение параметров кристаллической структуры [11—15]. Этот подход хорошо объясняет все экспериментальные факты, относящиеся к графитации, однако остается, не выясненным можно ли в рамках такого подхода объяснить так же аморфизацию графита. Поэтому цель данной работы составило моделирование процессов трансформации структуры графита при размоле, без априорного предположения о существовании метастабильных фаз.

1. Модель для расчетов

Экспериментальные исследования структуры размалываемого графита показывают наличие в его структуре большого количества дефектов кристаллической структуры: дезориентация и изгиб слоев, винтовые и линейные дислокации, вакансии и межслоевые атомы, кроме того, при размоле происходит уменьшение размеров кристаллов [3, 16—18]. На основании этих экспериментальных данных была использована следующая модель для расчетов. В качестве начального допущения было принято, что при размоле преобразование механической энергии в поверхностную, происходит с постоянной эффективностью и механическая энергия полностью расходуется на увеличение поверхностной энергии (потерь энергии на нагрев образца нет). Следующее допущение, что механическая энергия на первом этапе затрачивается на образование дефектов кристаллов (дислокаций, вакансий и т. п.), и лишь когда суммарная энергия

накопленных в кристалле дефектов становится достаточной, происходит дробление кристалла на два одинакового размера. Тогда можно записать:

$$E_{\text{мех}} = Pt = E_{\text{пов}} = S\sigma, \tag{1}$$

где P — мощность размалывающей мельницы, t — время размола, S — площадь поверхности кристаллов графита, σ — удельная поверхностная энергия. Считая также, что масса образца $M = const$, плотность ρ, все кристаллы имеют одинаковый размер L и сферическую форму, получим:

$$S = \frac{6M}{\rho L}. \tag{2}$$

Тогда

$$L = \frac{6M\sigma}{\rho Pt}. \tag{3}$$

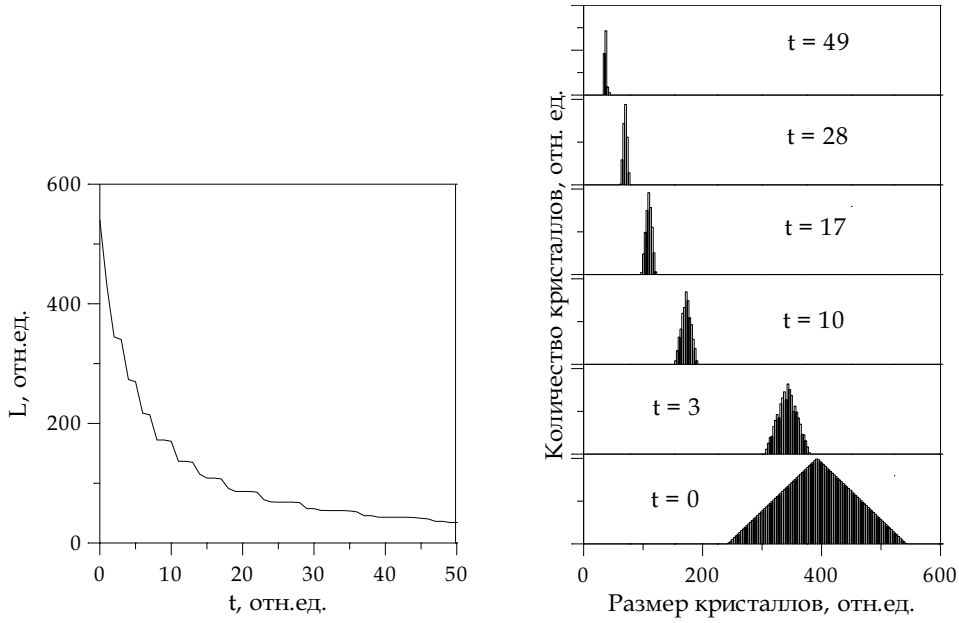
Однако, учитывая сделанное ранее допущение о том, что изменение размеров кристаллов может происходить лишь дискретно, получим ряд L_0, L_1, L_2, …:

$$L_{i+1} = \frac{L_i}{\sqrt[3]{2}}. \tag{4}$$

Промежутки времени, в течение которых размер кристаллов остается неизменным, также образуют соответствующий ряд t_0, t_1, t_2,…:

$$t_i = \frac{M}{\rho P}\left(\frac{2}{L_{i+1}} - \frac{1}{L_i}\right) \text{ или } t_i = \frac{M}{\rho P L_i}\left(2\sqrt[3]{2} - 1\right). \tag{5}$$

Моделирование заключалось в вычислении изменения средних размеров кристаллов от времени размола для образцов состоящих из кристаллов разного размера. Изучали различные типы распределения кристаллов по размерам: пирамидальное (тип A рис. 1, *а*), нормальное (тип B рис. 2, *б*), пирамидальное-асимметричное (тип C рис. 3, *в*) и бимодальное (тип D рис. 4, *г*). Причем изменение размеров отдельных кристаллов в образцах рассчитывалось по формулам (4) и (5). Одновременно фиксировалась динамика изменения распределений кристаллов по размерам от времени размола (рис. 1, *б*, рис. 2, *б*, рис. 3, *б*, рис. 4, *б*).



а *б*

Рис. 1. Изменение средних размеров кристаллов (*а*) и формы распределения кристаллов по размерам от времени размола для распределения типа A (пирамидальное)

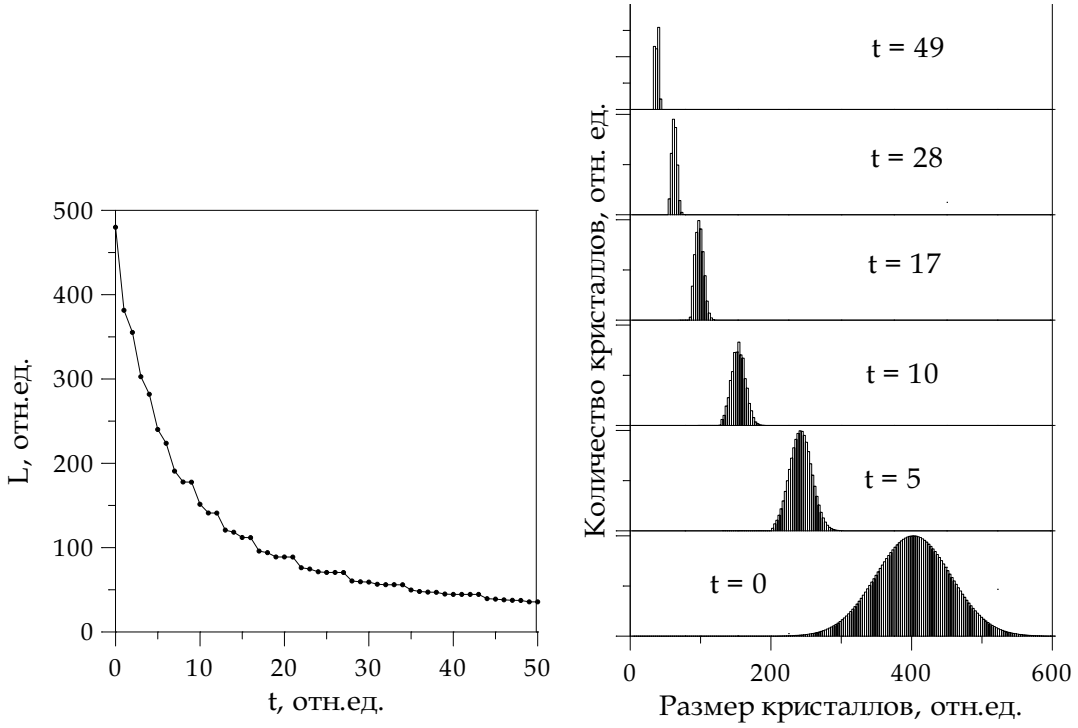


Рис. 2. Изменение средних размеров кристаллов (*а*) и формы распределения кристаллов по размерам от времени размола для распределения типа B (нормальное)

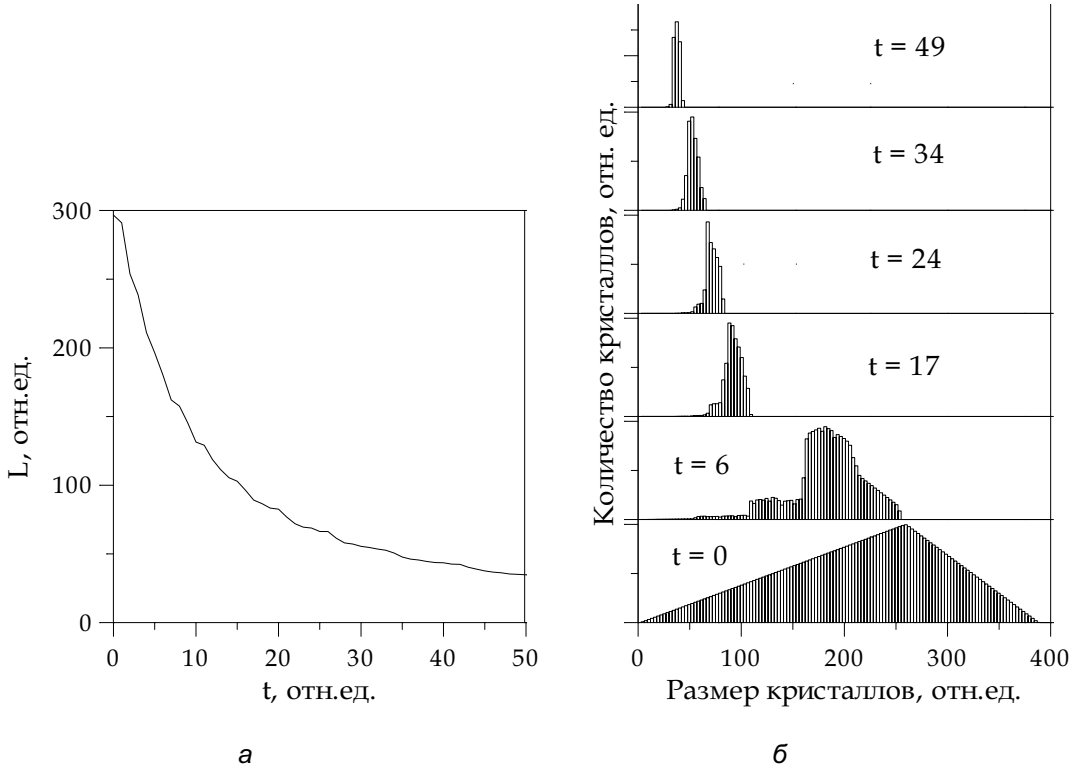


Рис. 3. Изменение средних размеров кристаллов (*а*) и формы распределения кристаллов по размерам от времени размола для распределения типа C (пирамидальное–асимметричное)

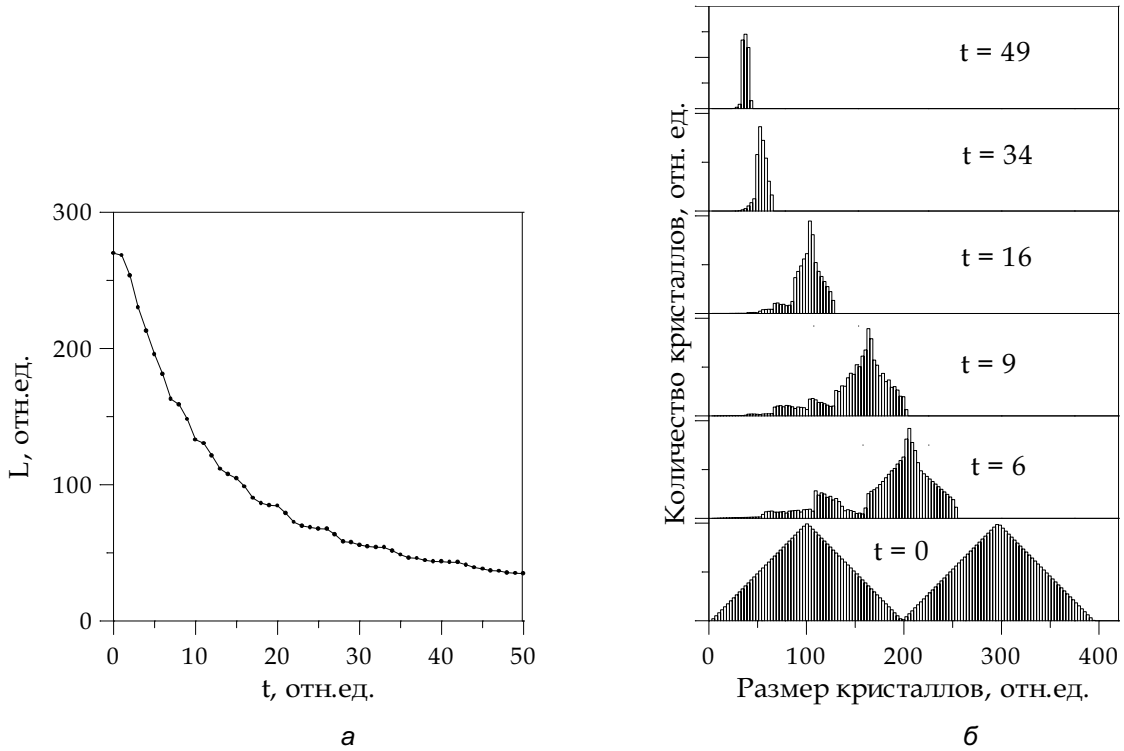


Рис. 4. Изменение средних размеров кристаллов (*а*) и формы распределения кристаллов по размерам от времени размола для распределения типа D (бимодальное)

2. Результаты расчетов и обсуждение

Результаты модельных исследований размола приведены на рис. 1—4. Установлено что независимо от типа распределения A, B, C или D, наблюдается ступенчатое изменение средних размеров кристаллов от времени размола (рис. 1, *а*, рис. 2, *а*, рис. 3, *а*, рис. 4, *а*). Наиболее отчетливо ступени наблюдаются для пирамидального и нормального типа распределений (рис. 1, *а*, рис. 2, *а*). Тенденция изменения размеров такова, что каждое последующее уменьшение среднего размера меньше по абсолютному значению предшествующего, а время, по прошествию которого происходит очередной скачек размеров, наоборот увеличивается.

Анализ изменения формы распределения кристаллов по размерам при размоле показывает, что происходит уменьшение дисперсии с увеличением времени размола. Причем даже если исходное распределение бимодальное, конечный результат все равно распределение близкое к нормальному распределению (рис. 1, *б*, рис. 2, *б*, рис. 3, *б*, рис. 4, *б*).

Дискретность изменения размеров отдельных кристаллов это очевидный факт, следующий атомного строения кристаллов. Однако для средних размеров кристаллов это не очевидно — при усреднении могло оказаться, что средние размеры кристаллов в материалах подвергающихся размолу изменяются монотонно. В данной работе в результате моделирования, установлено, что при механическом размоле средние размеры кристаллов, не зависимо от типа распределения кристаллов по размерам, действительно должны изменяться немонотонно — ступенчато в зависимости от времени размола. В свою очередь ступенчатость изменения размеров кристаллов должно определять аналогичное немонотонное изменение других характеристик образцов в первую очередь средних размеров межслоевых расстояний d_{002} и межатомных расстояний [8, 12—15]. Следовательно, ступенчатое изменение d_{002} при размоле графита свидетельствует не о наличии метастабильных фаз, а лишь о соответствующем немонотонном изменении средних размеров кристаллов. Основной процесс, происходящий с механически размалываемом графите, это процесс уменьшения размеров кристаллов. Следствием уменьшения размеров кристаллов является фазовое превращение кристаллическое — аморфное состояние, когда структура кристаллов графита трансформируется в неупорядоченную структуру турбостратного углерода.

Список литературы

1. Maiire J., Mering J. Grafitization of Soft Carbon // Chemistry and Physics of Carbon. New York: Dekker, 1970. Vol. 6. P. 125—190.
2. Pacault A. The Kinetics of Graphitization // Chemistry and Physics of Carbon. New York: Dekker, 1971. Vol. 7. P. 107—154.
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, Germany, 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. Опалев С.В., Беленков Е.А. Экспериментальное исследование изменения структуры графита при механическом размоле // Известия ЧНЦ, 2004. Вып. 3.(см. в этом выпуске).
9. Шулепов С.В. Физика углеграфитовых материалов. М.: Металлургия, 1990. 336 с.
10. Iwashita N., Inagaki M. Relations Between Structural Parameters Obtained by X–ray Powder Diffraction of Various Carbon Materials // Carbon, 1993. Vol. 31, № 7. P.1107—1113.
11. Беленков Е.А., Шейнкман А.И. Моделирование процессов графитизации аморфного углерода // Известия вузов. Физика, 1991. № 10. С. 67—69.
12. Беленков Е.А., Карнаухов Е.А. Влияние размеров кристаллов на межатомные расстояния в дисперсном углероде // Физика твердого тела, 1999. Т. 41, № 4. С. 744—747.
13. Беленков Е.А. Взаимосвязь структурных параметров углеродного волокна на основе полиакрилонитрила // Журнал прикладной химии. 1999, Т. 72, вып. 9. С. 1526—1530.
14. Беленков Е.А. Моделирование процесса формирования кристаллической структуры углеродного волокна // Кристаллография, 1999. Т. 44, № 5. С. 808—813
15. Беленков Е.А. Формирование структуры графита в мелкокристаллическом углероде // Неорганические материалы, 2001. Т. 37, № 9. С. 1094—1101.
16. Wakayama H., Mizuno J., Fukushima Y. et al Structural Defects in meChanically Ground Graphite // Carbon, 1999. Vol.37. P. 947—952.
17. Huang J.Y. HRTEM and EELS Studies of Defects Structure and Amorphous–Like Graphite Induced by Ball-Milling // Acta mater., 1999. Vol. 47, № 6. P. 1801—1808.
18. Salver–Disma F., Tarascon J.–M., Clinard C., Rouzaud J.–N. Transmission Electron Microscopy Studies on Carbon Materials Prepared by Mechanical Milling // Carbon, 1999. Vol.37. P.1941—1959.