

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ГРАФИТА В МЕЛКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ УГЛЕРОДЕ

© 2001 г. Е. А. Беленков

Челябинский государственный университет

Поступила в редакцию 29.03.2000 г.

Изучено формирование графитовой структуры в мелкокристаллических углеродных материалах (с размерами кристаллов от 0.2 до 100 нм). Установлено, что энергетически выгодная структура углеродных кристаллов с размерами менее 100 нм отличается от структуры графита. Межслоевые и межатомные расстояния в углеродных кристаллах являются функцией их размеров L_a . Формирование структуры графита в мелкокристаллических углеродных материалах происходит только в следствии увеличения размеров кристаллов.

Изменение структуры углеродных материалов при высокотемпературной обработке, при диспергировании или облучении нейтронами всегда сопровождается изменением размеров кристаллов [1–6], однако традиционно эти процессы рассматриваются раздельно. Так, согласно [1], графитизация, т.е. превращение углеродсодержащих материалов в графит, в процессе термообработки при 2500–3000°C, есть просто увеличение средних размеров кристаллов. Другие авторы, наоборот, сводят все процессы, происходящие в углеродных материалах, к фазовому переходу аморфное–кристаллическое состояние при высокотемпературной обработке или к обратному превращению при диспергировании и облучении нейтронами [1–7]. Однако такое раздельное рассмотрение трансформации структуры и изменения размеров кристаллов не позволяет дать удовлетворительное объяснение экспериментальным зависимостям параметров решетки углеродных материалов от размеров кристаллов [1, 2, 5, 6, 8–11].

Экспериментальные величины межплоскостных расстояний в мелкокристаллических углеродных материалах, состоящих из кристаллов размером менее 100 нм, в направлении кристаллографической оси a меньше, а в направлении c больше значений, характерных для графита. Такое отличие параметров кристаллической решетки с точки зрения теории фазовых переходов обусловлено гофрированием слоев в результате присоединения к ним атомов углерода [4–7]; причем, по аналогии с интеркалированными соединениями, делается допущение о возможности различных способов присоединения атомов углерода к слоям и, следовательно, возможности существования нескольких метастабильных фаз [4–7]. При этом предполагается, что межатомные расстояния одинаковы как в дисперсном углероде, так и в графите. С точки зрения такого подхода, наибольшее

отличие межплоскостных расстояний должно наблюдаться в кристаллах с максимальным количеством дефектов. Однако возможное количество интеркалированных атомов, согласно [9], должно быть максимальным в кристаллах большого размера, в то время как наиболее сильные отличия параметров кристаллической решетки наблюдаются экспериментально в углеродных материалах с малыми размерами кристаллов. Кроме того, в результате экспериментальной проверки метастабильные фазы не обнаружены [12].

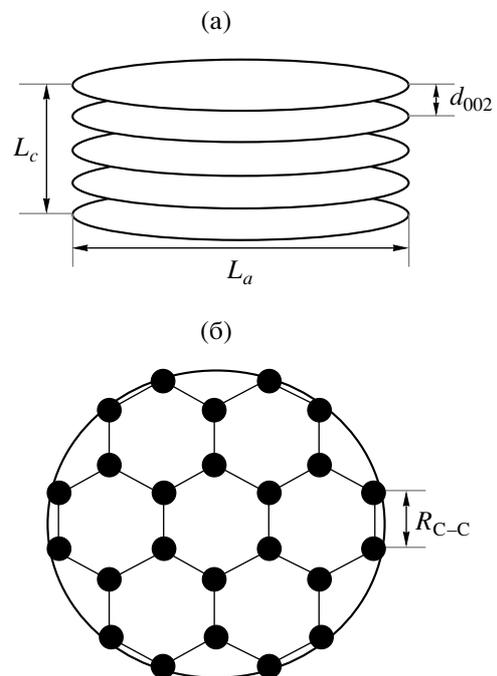


Рис. 1. Модель кристалла углеродного материала, использованная для расчетов: а – кристалл как стопка слоев, б – структура отдельного слоя.

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖАТОМНЫХ РАССТОЯНИЙ И РАЗМЕРОВ КРИСТАЛЛОВ

Рассмотрим причины взаимосвязи между размерами кристаллов и межслоевыми расстояниями в углеродных материалах. В литературе приводятся данные об отличии межатомных расстояний в различных полиморфных модификациях углерода и органических молекулах [2, 13]. Так, например, для алмаза $R_{C-C} = 0.154$ нм, для графита $R_{C-C} = 0.1422$ нм, в молекулах бензола и этилена межатомные расстояния 0.139 и 0.133 нм соответственно. Причина различия межатомных расстояний в углеродных материалах – разная кратность связей [2, 13]. Кратность связей χ – величина, равная отношению максимально возможного числа ковалентных связей к количеству связей, реально образующихся. Зависимость R_{C-C} от χ хорошо описывается следующим уравнением:

$$R_{C-C} = A + B/\chi, \tag{1}$$

где значения коэффициентов $A = 0.1068$ нм, $B = 0.0472$ нм найдены по известным значениям межатомных расстояний в различных углеродных материалах. Отличие этих величин от $A = 0.1034$ нм, $B = 0.051$ нм, приведенных в [2], обусловлено тем, что в данной работе значения межатомных расстояний для расчета брали с разными весовыми коэффициентами в зависимости от точности их определения.

Исследуем, зависит ли кратность ковалентных связей от размеров кристаллов. Логично было бы предположить, что отличие межатомных расстояний в углеродных материалах от графитовых обусловлено иной, чем в графите, кратностью связей. Изменение кратности связей может быть обусловлено тем, что краевые атомы слоев образуют по две ковалентные связи, а атомы внутри слоя – по три.

В качестве модели для расчетов примем, что кристалл углеродного материала представляет собой стопку слоев (рис. 1а). Структуру слоя, в котором атомы углерода связаны ковалентными связями,

будем считать подобной графитовой (рис. 1б). Изменение размеров слоя рассмотрим по аналогии [9]. В соответствии с этим подходом размер слоя задает параметр $p = 1, 2, 3 \dots$ (рис. 2). Тогда число атомов в слое N и размер слоя L_a будут связаны с параметром p следующими образом:

$$\begin{aligned} N &= 6p^2, \\ L_a &= 2R_{C-C} \cos 30^\circ (2p - 1). \end{aligned} \tag{2}$$

Найдем кратность ковалентных связей в отдельном кристалле. Будем считать слои, составляющие кристалл, эквивалентными; тогда χ кристалла будет тождественна χ отдельного слоя. Для отдельного слоя максимальное число связей будет равно $4N$. Реально образуется по две связи для краевых атомов и по три для внутренних атомов каждого слоя, поэтому

$$\chi = 4N / (3N - m), \tag{3}$$

где m – число краевых атомов.

Учитывая, что $m = 6p$, можем записать:

$$\chi = 4 / \left(3 - \frac{1}{p} \right). \tag{4}$$

Тогда

$$R_{C-C} = A + 0.25B \left(3 - \frac{1}{p} \right), \tag{5}$$

$$L_a = 2 \cos 30^\circ \left(A + 0.25B \left(3 - \frac{1}{p} \right) \right) (2p - 1). \tag{6}$$

По формулам (5), (6) были рассчитаны размеры кристаллов и соответствующие межатомные расстояния (табл. 1). Зависимость R_{C-C} от L_a приведена на рис. 3. При увеличении размеров кристаллов величина межатомного расстояния стремится к значению, характерному для графита.

Ход зависимости аналогичен наблюдаемому экспериментально [2, 10, 11], однако экспериментальные точки располагаются ниже, чем расчет-

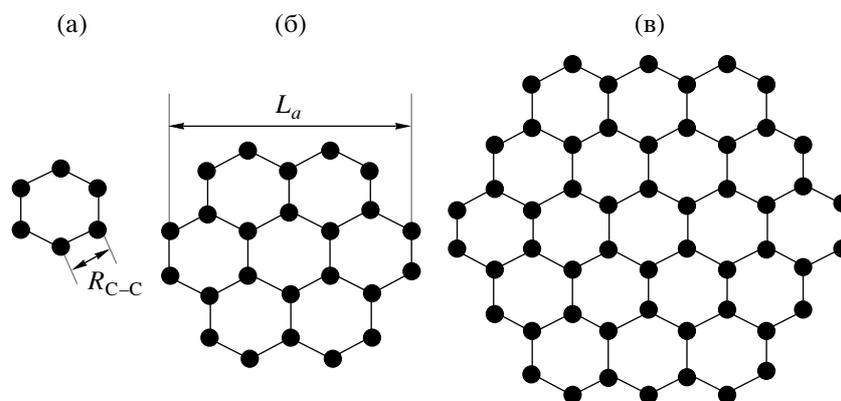


Рис. 2. Изменение размеров слоев в зависимости от параметра p , равного 1 (а), 2 (б), 3 (в).

Таблица 1. Изменение межатомного расстояния (R_{C-C}) и кратности ковалентных связей (χ) в зависимости от размеров слоев (L_a), числа атомов в слое (N) и параметра p

p	N	m	χ	R_{C-C} , нм	L_a , нм
1	6	6	2	0.13040	0.23
2	24	12	1.6	0.13630	0.71
3	54	18	1.5	0.13827	1.20
4	96	24	1.4545	0.13925	1.69
5	150	30	1.42857	0.13984	2.18
6	216	36	1.41176	0.14023	2.67
8	384	48	1.39130	0.14073	3.66
10	600	60	1.37931	0.14102	4.64
15	1350	90	1.36364	0.14141	7.10
20	2400	120	1.35593	0.14161	9.57
30	5400	180	1.34831	0.14181	14.49
40	9600	240	1.34454	0.14190	19.42
50	15000	300	1.34228	0.14196	24.34
100	60000	600	1.33779	0.14208	48.97
200	240000	1200	1.33556	0.14214	98.23
300	540000	1800	1.33482	0.14216	147.49
400	960000	2400	1.33445	0.14217	196.75
500	1500000	3000	1.33422	0.14217	246.01
1000	6000000	6000	1.33378	0.14219	492.31

ные (рис. 3). Причиной этого, по-видимому, являются значительные ошибки при экспериментальном определении средних размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и отличие формы реальных кристаллов от цилиндрической. Стан-

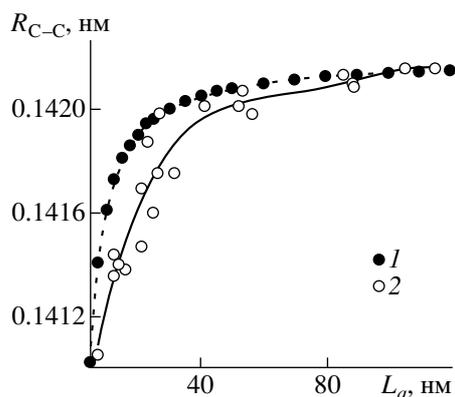


Рис. 3. Экспериментальная [10] (2) и расчетная (1) зависимости межатомного расстояния R_{C-C} от размеров слоя L_a .

дартные рентгеноструктурные методики определения размеров ОКР по форме дифракционных линий предполагают в качестве начального допущения постоянство межплоскостных расстояний во всех кристаллах материала (допускаются лишь знакопеременные микродеформации) [14]. Для углеродных материалов, как показано выше, межплоскостные расстояния являются функцией размеров кристаллов, поэтому результат традиционных расчетов может рассматриваться лишь как первое грубое приближение. Корректное определение среднего размера кристаллов в углеродных материалах должно основываться на анализе формы рентгеновских дифракционных максимумов методом регуляризации, в ходе которого находится распределение кристаллов по размерам, а затем средний размер [14].

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖСЛОЕВЫХ РАССТОЯНИЙ И РАЗМЕРОВ КРИСТАЛЛОВ

Другим экспериментально фиксируемым фактом является то, что межслоевые расстояния в направлении оси c в мелкокристаллических углеродных материалах больше значений, характерных для графита [2–8]. С точки зрения фазовых превращений, это отличие является следствием того, что межслоевые дефекты различных типов вызывают увеличение расстояния между слоями. Однако, так же как и для межатомных расстояний, эта точка зрения не объясняет экспериментальной взаимосвязи межслоевых расстояний и размеров кристаллов, а также тот факт, что некоторые углеродные материалы (сажа, углеродные волокна и т.п.) не превращаются в графит даже после термообработки при 3000°C , в то время как нефтяные коксы графитизируются при $2500\text{--}2700^\circ\text{C}$. Для выяснения механизма наблюдаемых явлений было выполнено компьютерное моделирование методом атом-атомного потенциала [16], возможность применения которого для углеродных материалов обоснована в [17–19].

ПРОЦЕДУРА РАСЧЕТОВ

Суть метода атом-атомного потенциала [16] заключается в нахождении энергии связи ван-дер-ваальсового взаимодействия соседних слоев углеродных атомов. Энергия вычислялась как сумма парных энергий взаимодействия каждого атома одного слоя с каждым атомом другого:

$$E = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N [-Ar_{ij}^{-6} + B \exp(-\alpha r_{ij})], \quad (7)$$

где r_{ij} — расстояние между i -м атомом одного слоя и j -м атомом другого, N — количество атомов в слое, A , B , α — эмпирические коэффициенты [16]. Для сравнительного анализа энергий связей слоев

разного размера удобнее использовать не полную энергию взаимодействия слоев, а удельную энергию взаимодействия. Поэтому в работе вычислялась удельная энергия, приходящаяся на два атома слоя (так как элементарная ячейка слоя в графите состоит из двух атомов):

$$E_{уд} = 2E/N. \quad (8)$$

Расчеты были выполнены для круглых, совершенных графитоподобных слоев, т.е. слоев, в которых каждый атом имеет не менее двух ковалентных связей, для моделей 1 и 2 (рис. 4). Слои получали в виде круга с центром, расположенным на середине межатомной связи для модели 1 (рис. 4б) и в центре гексагона для модели 2 (рис. 4а). Совершенные слои получаются для модели 1 при размере слоя 0.6, 0.79, 1.2 нм и т.д., для модели 2 – при $L_a = 0.3, 0.9, 1.2$ нм и т.д. (табл. 2).

Вычисления выполняли, варьируя межслоевое расстояние d_{002} при нулевом относительном смещении слоев, т.е. когда каждый атом верхнего слоя находился над соответствующим атомом нижнего слоя. Далее значение d_{002} , при котором энергия взаимодействия минимальна, фиксировалось и проводились вычисления энергии при различных значениях вектора \mathbf{S} (рис. 5), задающего относительный сдвиг слоев:

$$\mathbf{S} = xi + yj, \quad (9)$$

где \mathbf{i} и \mathbf{j} – векторы единичных трансляций по осям X и Y соответственно. Сдвиг по оси X изменялся от -0.1846 до 0.1846 нм с шагом 0.0205 нм. Величина y изменялась от -0.1066 до 0.1066 нм с шагом 0.0213 нм. Таким образом, значения энергии взаимодействия рассчитывались при 209 различных значениях вектора \mathbf{S} . По полученным данным строили энергетические картины (рис. 6).

По энергетическим картинам были найдены значения векторов, задающих взаимное расположение слоев, при котором их энергия взаимодействия минимальна, а затем при найденных значениях \mathbf{S} определяли уточненное, наиболее энергетически выгодное значение межслоевого расстояния d_{002} .

Энергетически выгодное d_{002} и энергетическую картину рассчитывали также для бесконечных слоев. Слой можно представить как совокупность элементарных ячеек, состоящих из двух атомов. Удельная энергия связи любой элементарной ячейки одного слоя с другим слоем бесконечного размера одинакова, и полную энергию взаимодействия слоев можно представить как произведение удельной энергии взаимодействия элементарной ячейки на количество элементарных ячеек. Полная энергия взаимодействия слоев будет минимальна, если минимальна удельная энергия взаимодействия одной элементарной ячейки. Поэтому расчет энергии можно выполнить только для двух атомов элементарной ячейки одного слоя с

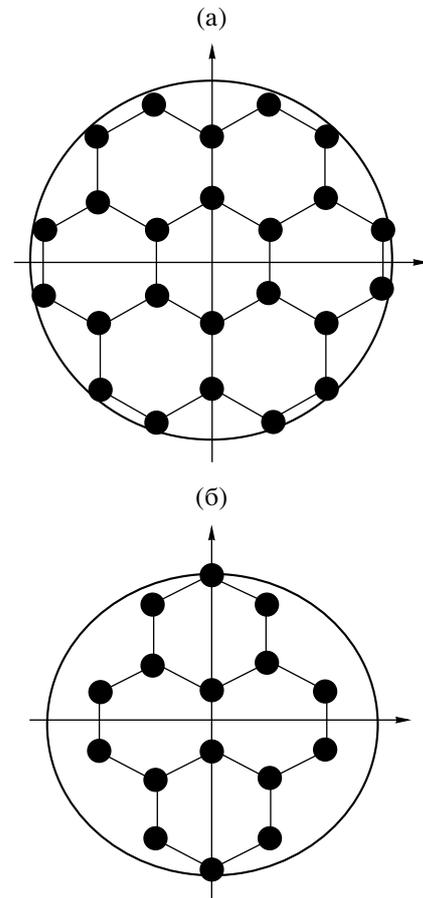


Рис. 4. Изображение слоя по модели 2 ($L_a = 0.9$ нм, $N = 24$, $m = 12$) (а), 1 ($L_a = 0.75$ нм, $N = 16$, $m = 10$) (б).

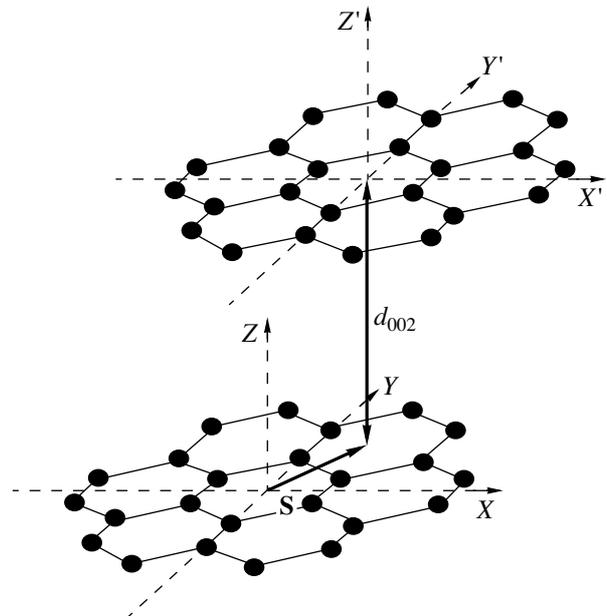


Рис. 5. Схема относительного сдвига между слоями.

Таблица 2. Изменение межслоевого расстояния d_{002} и удельной энергии взаимодействия ($E_{уд}$), от размера слоев (L_a) и числа атомов в слое (N)

L_a , нм	N	d_{002} , нм	$E_{уд}$, Дж/моль	Модель
0.2	2	0.37092	-1078.26	1
0.3	6	0.35683	-2652.67	2
0.6	10	0.35249	-3454.26	1
0.79	16	0.34879	-4322.65	1
0.9	24	0.34643	-5049.75	2
1.2	42	0.34432	-5758.12	2
1.2	42	0.34411	-5841.51	1
1.4	62	0.34295	-6313.08	1
1.4	54	0.34325	-6181.82	2
1.6	84	0.34222	-6653.96	2
1.6	72	0.34243	-6483.89	1
1.8	96	0.34187	-6806.16	2
1.82	100	0.34187	-6830.91	1
2.05	122	0.34145	-7021.49	1
2.1	138	0.34110	-7134.96	2
2.26	150	0.34110	-7197.65	2
2.47	184	0.34067	-7357.18	1
2.6	204	0.34067	-7431.65	2
2.9	258	0.34007	-7580.83	2
3.1	282	0.34007	-7647.49	2
3.32	324	0.34007	-7721.84	1
3.36	348	0.34016	-7761.62	2
беск.	беск.	0.33796	-8840.47	1

бесконечным слоем. Однако и этот расчет можно упростить, так как взаимодействие между атомами быстро ослабевает при увеличении расстояния между ними. Расчеты показали, что достаточно взять вместо бесконечного слоя слой диаметром 3.0 нм, так как дальнейшее увеличение диаметра приводит к общему изменению энергии взаимодействия менее, чем на 0.1%.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Результаты модельных расчетов при нулевом относительном сдвиге слоев приведены в табл. 2. Установлено, что существует зависимость межслоевого расстояния d_{002} от диаметра углеродного слоя L_a (рис. 7), причем расчетные точки для моделей 1 и 2 ложатся на одну кривую. Так, при размерах слоя 0.6 нм $d_{002} = 0.35249$ нм. Увеличение L_a до 3.1 нм приводит к уменьшению d_{002} до 0.34007 нм. Дальнейший рост размеров слоев до бесконечности сопровождается постепенным уменьшением межслоевого расстояния до 0.33796 нм. Если расчет энергетически выгодно d_{002} выполнять не при нулевом относительном сдвиге, а при энергетически выгодном сдвиге слоев, то получается зависимость d_{002} от L_a , аналогичная приведенной на рис. 7. Однако абсолютные значения межплоскостного расстояния при одинаковых размерах слоев оказываются в этом случае меньше примерно на 0.0023 нм, по сравнению с нулевым относительным сдвигом слоев. Так, при бесконечных размерах слоев межплоскостное расстояние составит 0.3357 нм, что почти в точности соответствует значению $d_{002} = 0.3354$ нм, характерному для идеального графита. Одновременно с уменьшением межслоевых расстояний рост размеров слоев обуславливает снижение $E_{уд}$ от -2652.67 Дж/моль при $L_a = 0.6$ нм до -8840.47 Дж/моль при бесконечных размерах слоя (табл. 2).

Результаты расчетов изменения энергии взаимодействия слоев в зависимости от их относительного сдвига представлены на рис. 6. Установлено, что при малых размерах слоев относительный сдвиг S , при котором наблюдается минимум энергии взаимодействия, отличен от значения, характерного для графита. Так, при $L_a = 0.9$ нм $|S| = 0.0387$ нм (рис. 6а). Увеличение размеров слоев до 1.4 и 3.1 нм приводит к соответствующему увеличению абсолютного значения вектора сдвига до 0.0775 и 0.11618 нм (рис. 6б, 6в). При увеличении размеров слоев до бесконечности абсолютное значение вектора сдвига становится равным 0.142 нм, слои оказываются сдвинуты друг относительно друга так, что половина атомов одного слоя оказывается над атомами другого слоя, а вторая половина атомов – над центрами гексагонов (рис. 6г). Такой сдвиг характерен для структуры графита. Кроме того, для малых размеров слоя характерно наличие множества точек относительных сдвигов слоев, при которых наблюдается минимум энергии их взаимодействия (рис. 6а). Между этими точками потенциальные барьеры практически отсутствуют, что делает возможным безактивационные относительные сдвиги слоев. Увеличение размеров слоя приводит к локализации областей энергетически выгодных сдвигов и возникновению между ними потенциальных барьеров.

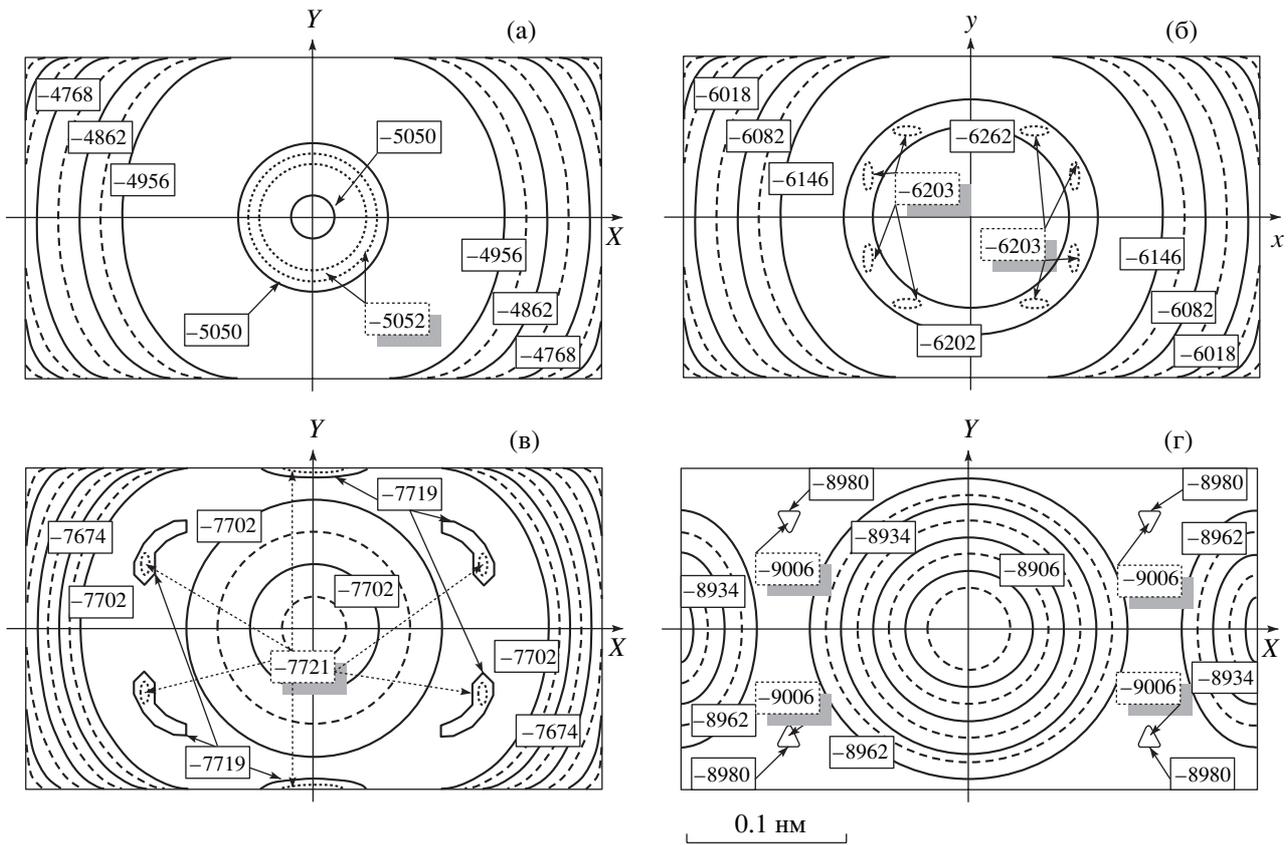


Рис. 6. Изменение удельной энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия (Дж/моль) в зависимости от взаимного расположения слоев, задаваемого вектором S , и поперечных размеров слоев: $L_a = 0.9$ (а), 1.4 (б), 3.1 (в), ∞ (г).

ров, высота которых увеличивается с ростом размеров слоев (рис. 6б, 6в). Таким образом, отсутствие порядка во взаимном расположении слоев в углеродных кристаллах есть также следствие их малого размера.

МЕХАНИЗМ ГРАФИТИЗАЦИИ

Таким образом, установлено, что кристаллы мелкокристаллического углерода не могут быть кристаллами графита. Структура углеродных кристаллов обусловлена их размерами L_a . Для объяснения отличия структуры кристаллов углерода размером менее 100 нм от структуры монокристаллов графита нет необходимости делать допущение о существовании межслоевых дефектов. Структура углеродных кристаллов, отличная от графитовой, есть равновесная энергетически выгодная структура, обусловленная их малыми размерами. Межслоевые расстояния в кристаллах нанометрического размера должны укорачиваться в случае ковалентных связей и удлиняться для ван-дер-ваальсового взаимодействия. Образование графитовой структуры при термообработке мелкокристаллических углеродных материалов или обратный процесс аморфизации графита при

размоле и облучении нейтронами есть следствие роста или уменьшения размеров кристаллов. Поэтому механизм формирования графитовой структуры – это механизм роста размеров кристаллов, в

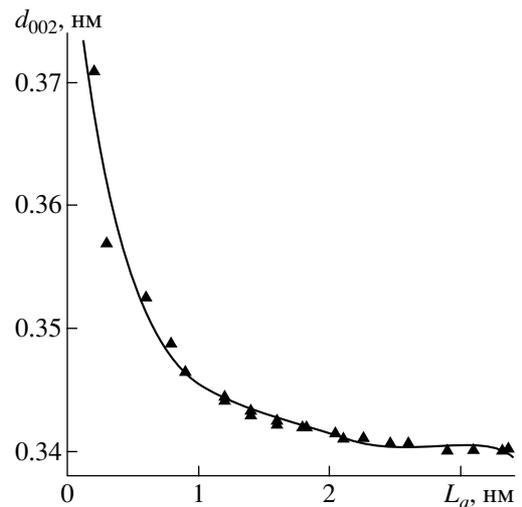


Рис. 7. Зависимость межслоевого расстояния d_{002} от размера кристаллов L_a .

процессе которого происходит соответствующая трансформация кристаллической структуры.

Механизм роста – это механизм массопереноса, приводящий к росту размеров слоев. Увеличение размеров возможно либо путем движения слоев целиком и дальнейшей их сшивки в результате контакта слоев соседних кристаллов, либо путем поатомного переноса. Поатомный механизм может реализовываться при высокотемпературной обработке, когда вероятность отрыва атомов углерода от слоев повышается. Однако рост средних размеров кристаллов в этом случае может происходить лишь при условии, если поток вещества с единичной поверхности кристаллов меньшего размера выше, чем соответствующий поток с кристаллов большего размера. Для этого необходимо, чтобы энергия связи краевых атомов в кристаллах монотонно уменьшалась с ростом размеров слоя.

Энергия связей атома складывается из энергии ковалентных и ван-дер-ваальсовых связей, причем вклад ван-дер-ваальсового взаимодействия составляет $\approx 5\%$ от суммарной энергии связи [2]. Поэтому можно ограничиться рассмотрением лишь ковалентных связей, энергия которых зависит от порядка связи [2]. Так как порядок связей в кристаллах малого размера выше, чем в больших (как показано выше), атомы в малых кристаллах связаны более сильно по сравнению с атомами в крупных кристаллах. Например, при $L_a = 0.708$ нм энергия ковалентной связи атомов составляет ≈ 460 кДж/моль, в то время как для $L_a = 7.103$ нм ≈ 400 кДж/моль. Поэтому равновесная концентрация атомов, оторвавшихся от углеродной поверхности, выше для кристаллов с большими значениями L_a . В результате массопереноса от крупных кристаллов к мелким и рост размеров слоев L_a , за счет поатомного механизма массопереноса происходить не должен. Следовательно, увеличение размеров слоев происходит в результате их перемещений как целого.

Результаты моделирования, выполненного в данной работе, показывают, что действительно возможны сдвиги слоев друг относительно друга на расстояния $2|S|$, т.е. $\approx 0.15\text{--}0.28$ нм. Причем при размерах слоев ≤ 3 нм энергия активации этих сдвигов меньше kT_a ($T_a = 100$ К). Однако с ростом размеров слоев высота потенциальных барьеров, которые необходимо преодолеть для активации относительных сдвигов, возрастает и, следовательно, для того чтобы вызвать относительные перемещения слоев большего размера, необходимо повышать температуру (например, для $L_a = 8$ нм T_a составляет уже порядка 1557 К). Поэтому при постоянной температуре рост размеров углеродных кристаллов будет происходить до некоторого предела; для того чтобы вызвать дальнейший рост необходимо повышение температуры. Справедли-

вость такого подхода подтверждается наблюдаемой для углеродных материалов экспериментальной зависимостью энергии активации графитизации от размеров кристаллов L_a [2].

Существование плохографитируемых материалов, с такой точки зрения, объясняется тем, что в них нет возможностей для увеличения размеров кристаллов. Так, для углеродных волокон размеры кристаллов очень велики в направлении вдоль оси волокна. Соответственно, слои, составляющие эти кристаллы, имеют большую массу и для активации их относительных сдвигов не достаточно даже 3000°C . В то же время размеры кристаллов в направлении, перпендикулярном оси волокна, составляют несколько нанометров, что обуславливает отличие их структуры от графитовой [19].

В саже слои образуют жесткие сферические частицы, и в этом случае свободные относительные сдвиги слоев также становятся невозможными, так как для высвобождения слоев необходим разрыв ковалентных связей. Разрыв связей возможен при температурах интенсивной сублимации графита, т.е. при $t > 3500^\circ\text{C}$. Кроме того, еще одним препятствием к увеличению размеров слоев в углеродных материалах может быть отсутствие взаимной ориентации соседних углеродных кристаллов. В этом случае термически активированные относительные перемещения слоев в углеродных кристаллах вряд ли приведут к контакту между краями слоев соседних кристаллов. В результате рост размеров кристаллов будет заторможен и структура такого углеродного материала не будет трансформироваться в графитовую.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Межатомные расстояния и межслоевые расстояния d_{002} в углеродных кристаллах являются функцией размеров кристаллов L_a : в кристаллах с $L_a < 100$ нм межатомные расстояния меньше, а межслоевые расстояния больше характерных для графита, соответствие достигается при увеличении размеров кристаллов до бесконечности.

Относительный сдвиг слоев в углеродных кристаллах с $L_a < 100$ нм зависит от размеров слоев, что обуславливает различное относительное расположение слоев в кристаллах разного размера и, как следствие, отсутствие периодичности в кристаллографических направлениях $[hkl]$ при $h \neq 0$, $k \neq 0$, $l \neq 0$.

Для углеродных кристаллов с $L_a < 3$ нм имеется линейная область взаимных сдвигов слоев с минимальной энергией взаимодействия, в пределах которой слои могут совершать низкоактивационные скольжения.

Удельная энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия увеличивается в 3.3 раза при изменении L_a от 0.3 нм до бесконечности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Веселовский В.С.* Технология искусственного графита. М.; Л., 1940. 161 с.
2. *Шулепов С.В.* Физика углеграфитовых материалов. М.: Металлургия, 1990. 336 с.
3. *Островский В.С., Виргильев Ю.С., Костиков В.И., Шипков Н.Н.* Искусственный графит. М.: Металлургия, 1986. 272 с.
4. *Maire J., Mering J.* Graphitization of Soft Carbons // *Chemistry and Physics of Carbon*. N.Y.: Dekker, 1970. V. 6. P. 125–190.
5. *Lachter J., Bragg R.H.* Interstitials in Graphite and Disordered Carbons // *Phys. Rev. B*. 1986. V. 33. № 12. P. 8903–8905.
6. *Aladekomo J.B., Bragg R.H.* Structural Transformations Induced in Graphite by Grinding: Analysis of 002 X-Ray Diffraction Line Profiles // *Carbon*. 1990. V. 28. № 6. P. 897–906.
7. *Bragg R.H.* Parameters of Metastable Phases of Graphite // *Proc. Int. Carbon Conf. Essen*, 1992. P. 192–193.
8. *Iwashita N., Inagaki M.* Relations between Structural Parameters Obtained by X-Ray Powder Diffraction of Various Carbon Materials // *Carbon*. 1993. V. 31. № 7. P. 1107–1113.
9. *Fujimoto H., Mabuchi A., Tokumitsu K., Kasuh T.* Effect of Crystallite Size on the Chemical Compositions of the Stage 1 Alkali Metal-Graphite Intercalation Compounds // *Carbon*. 1994. V. 32. № 2. P. 193–198.
10. *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.
11. *Беленков Е.А.* Взаимосвязь структурных параметров углеродного волокна на основе полиакрилонитрила // *Журн. прикл. химии*. 1999. Т. 72. № 9. С. 1526–1530.
12. *Jimenez Mateos J.M., Romero E., Gomez de Salazar C.* XRD Study of Petroleum Cokes by Line Profile Analysis: Relations Among Heat Treatment, Structure and Sulphur Content // *Carbon*. 1993. V. 31. № 7. P. 1159–1178.
13. *Жданов С.Г.* Физика твердого тела. М.: Изд-во МГУ, 1961. 502 с.
14. *Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н.* Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
15. *Беленков Е.А.* Нахождение функции распределения кристаллов по размерам по форме рентгеновских дифракционных линий // Тез. докл. XIV Международ. совещ. по рентгенографии минералов. 1999. С. 282–283.
16. *Китайгородский А.И.* Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 424 с.
17. *Нагорный В.Г.* Расчет энергии межслоевого взаимодействия углерода методом атом-атомного потенциала // *Конструкционные углеродные материалы*. М.: Металлургия, 1985. С. 68–71.
18. *Беленков Е.А., Шейнкман А.И.* Моделирование процессов графитации аморфного углерода // *Изв. вузов. Физика*. 1991. № 10. С. 67–69.
19. *Беленков Е.А.* Моделирование процесса формирования кристаллической структуры углеродного волокна // *Кристаллография*. 1999. Т. 44. № 5. С. 749–754.