

УДК 662.62:537.533

ОСОБЕННОСТЬ ПЕРЕХОДА СОДЕРЖАЩЕГО СЕРУ УГЛЕРОДА В ГРАФИТ

© 1995 г. Е. А. Беленков, В. А. Тюменцев, А. А. Фотиев

Челябинский государственный университет

Институт химии твердого тела Российской академии наук, Екатеринбург

Поступила в редакцию 09.09.93 г.

На конечную структуру и физико-технические свойства искусственного графитированного углеродного материала оказывает существенное влияние содержащаяся в исходном сырье примесь серы [1, 2]. Закономерности перехода такого практического углерода в графит изучали посредством электронной микроскопии, позволяющей проследить пространственную однородность материала на микроуровне, и интегральными методами. В частности установлено, что межслоевое расстояние вдоль оси *c* может принимать ряд фиксированных значений от 3.35 до 3.67 Å [3]. Поэтому можно предположить, что экспериментально наблюдаемое плавное уменьшение средних значений d_{002} , рассчитанных по данным рентгенографических исследований, обусловлено постепенным изменением в образце количества углеродного материала с большим значением d_{002} , а дифракционный максимум $00l$ является суперпозицией нескольких. Отчетливо этот эффект проявляется для случая углеродных материалов, содержащих более 1 мас. % серы. Однако при обработке экспериментальных данных, как правило, детальный анализ дифракционного максимума $00l$ не проводили. В данной работе по специальному разработанной методике выполнено разложение дифракционного максимума 002 на составляющие, по которым прослежено изменение размеров областей когерентного рассеяния (OKP) и величины $\Delta d/d$ в процессе перехода углерода в графит.

Исследование выполняли на образцах, содержащих 2.5 мас. % серы. Термообработку углеродного материала осуществляли в печи Таммана, скорость повышения температуры до заданной составляла 300 град/ч, время изотермической выдержки 3 ч. Рентгенографические исследования выполняли на $CuK\alpha$ -излучении (дифрактометр ДРОН-3), профиль дифракционного максимума 002 снимали по точкам с шагом 0.05°, время набора импульсов в точке 40 с. Пространственную однородность материала изучали методом просвечивающей электронной микроскопии.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Разделение дифракционных максимумов 002 на два проводили исходя из предположения о симметрии составляющих линий. Такой подход отличается от опубликованного в [4] и позволяет определить средние межплоскостные расстояния, средние размеры OKP и величину $\Delta d/d$ для каждой составляющей.

Предположим, что функция физического уширения исследуемого дифракционного максимума $H(2\theta)$ представляет суперпозицию двух функций:

$$H(2\theta) = f(2\theta) + g(2\theta), \quad (1)$$

где 2θ – угол дифракции. Будем считать, что $f(2\theta)$ и $g(2\theta)$ симметричны относительно своих максимумов, положение которых a и b соответственно:

$$\begin{aligned} f(2\theta) &= f(2a - 2\theta), \\ f(2\theta) &> f(2\theta + \Delta 2\theta) \text{ при } 2\theta \geq a, \\ f(2\theta) &> f(2\theta - \Delta 2\theta) \text{ при } 2\theta \leq a, \\ g(2\theta) &= g(2b - 2\theta), \\ g(2\theta) &> g(2\theta + \Delta 2\theta) \text{ при } 2\theta \geq b, \\ g(2\theta) &> g(2\theta - \Delta 2\theta) \text{ при } 2\theta \leq b, \Delta 2\theta > 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Пусть в первом приближении положение максимума функции $f(2\theta)$ совпадает с таковым для $H(2\theta)$:

$$(dH(2\theta)/d2\theta)_{2\theta=x_0} = 0, \quad a = x_0. \quad (3)$$

После симметричного вычитания функции $H(2\theta)$ относительно x_0 получаем $G(2\theta)$:

$$G(2\theta) = \begin{cases} H(2\theta) - H(2x_0 - 2\theta), & 2\theta \geq x_0 \\ 0, & 2\theta < x_0 \end{cases} \quad (4)$$

С другой стороны, из (1) и (4) с учетом (3) следует:

$$G(2\theta) = \begin{cases} g(2\theta) - g(2x_0 - 2\theta), & 2\theta \geq x_0 \\ 0, & 2\theta < x_0 \end{cases} \quad (5)$$

Тогда

$$g(2\theta) = G(2\theta) + g(2x_0 - 2\theta), \quad 2\theta \geq x_0. \quad (6)$$

Неизвестное слагаемое $g(2x_0 - 2\theta)$ может быть определено из условия симметрии. Для этого за центр симметрии $g(2\theta)$ принимаем максимум функции $G(2\theta)$:

$$\left(\frac{dG(2\theta)}{d2\theta}\right)_{2\theta=b_0} = 0, \quad b = b_0. \quad (7)$$

Тогда

$$g(2x_0 - 2\theta) = g(2(b_0 - x_0) + 2\theta). \quad (8)$$

Из (6) следует:

$$\begin{aligned} g(2(b_0 - x_0) + 2\theta) &= G(2(b_0 - x_0) + 2\theta) + \\ &+ g(4x_0 - 2b_0 - 2\theta). \end{aligned} \quad (9)$$

В полученном выражении неизвестно $g(4x_0 - 2b_0 - 2\theta)$. Это слагаемое можно определить из условия симметрии и уравнения (6). Однако поскольку $g(2\theta)$ уменьшается с удалением от центра симметрии, принимаем $g(4x_0 - 2b_0 - 2\theta) = 0$. С учетом этого из (6) и (8) следует:

$$g(2\theta) = G(2\theta) + G(2(b_0 - x_0) + 2\theta), \quad 2\theta \geq x_0. \quad (10)$$

Для функции $g(2\theta)$ определяем положение максимума $(dg(2\theta)/d2\theta)_{2\theta=b_1}=0$. Подставляем b_1 вместо b_0 в уравнение (10), находим уточненное значение $g(2\theta)$ и новое положение максимума $(dg(2\theta)/d2\theta)_{2\theta=b_2}=0$. Итерационный процесс продолжают до тех пор, пока разница положений максимума при $(i-1)$ и i итерациях не будет меньше заранее заданной величины. Значение $g(2\theta)$ при $2\theta < x_0$ рассчитываем из условия симметрии. Далее из (1) находим $f(2\theta) = H(2\theta) - g(2\theta)$ и определяем положение максимума $(df(2\theta)/d2\theta)_{2\theta=x_1}=0$, допуская что $a=x_1$, по формулам (4) - (10) вычисляем более точные значения $f(2\theta)$ и $g(2\theta)$ и т.д.

Зависимость изменения интенсивности экспериментального (I) и рассчитанных симметричных максимумов (I' и I''), межплоскостного расстояния (d_{002}), средних размеров ОКР (L_c) и микродеформаций ($\Delta d/d$) от температуры прокаливания (t) содержащего серу углерода

$t, ^\circ\text{C}$	I , отн. ед.	$d_{002}, \text{\AA}$	I' , отн. ед.	$d'_{002}, \text{\AA}$	$(\Delta d/d') \times 10^2$	$L'_c, \text{нм}$	$I'', \text{отн. ед.}$	$d''_{002}, \text{\AA}$	$(\Delta d/d'') \times 10^2$	$L''_c, \text{нм}$
	экспериментальный максимум	первая компонента					вторая компонента			
1200	197.0	3.474	43.3	3.374	<0.1	>100	153.7	3.513	1.23	12
1400	286.5	3.436	48.7	3.373	<0.1	>100	273.8	3.448	0.71	26
1600	348.5	3.432	125.5	3.374	<0.1	>100	223.0	3.463	0.64	22
1800	841.4	3.428	126.2	3.374	<0.1	>100	712.2	3.437	0.57	38
2000	1064.6	3.420	127.8	3.373	<0.1	>100	936.8	3.425	0.46	43

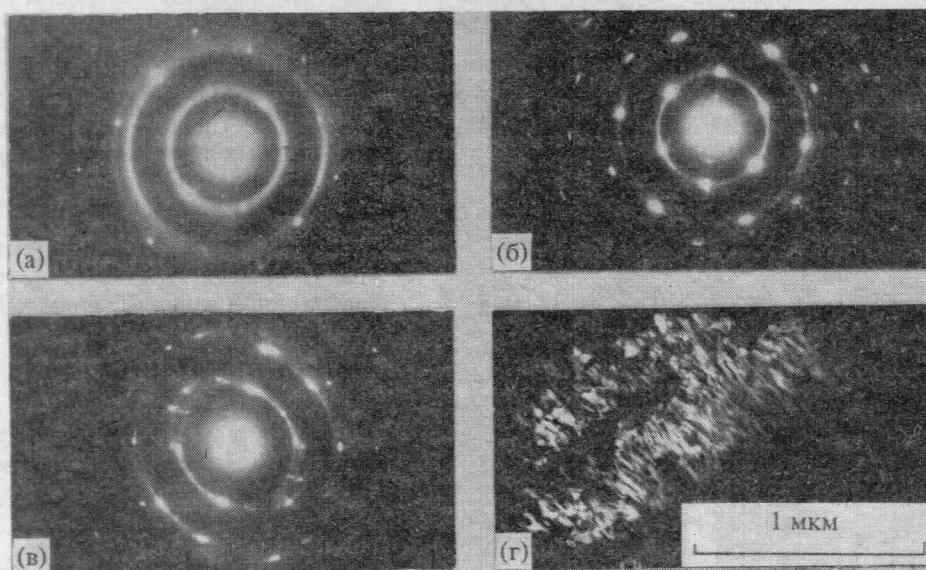
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Профиль наиболее интенсивного дифракционного максимума 002 исследуемого углеродного материала уже после термообработки при 1200°C асимметричен. По мере увеличения температуры прокаливания происходит уменьшение интегральной ширины максимума, его центр тяжести смещается в сторону больших углов, наблюдается также изменение формы профиля.

Рассчитанные по традиционной методике средние размеры ОКР вдоль оси c (L_c) увеличиваются от 9 до 35 нм, а значение d_{002} , определенное по центру тяжести максимума, уменьшается от 3.47 до 3.42 Å (таблица). Однако асимметрия профиля дифракционного максимума и появление со стороны больших углов на фоне основной линии дополнительного слабого максимума свидетельствуют о структурной неоднородности материала.

В результате математической обработки по описанной методике экспериментальных дифракционных линий 002 были построены для каждой температуры отжига профили двух симметричных максимумов. Положение центра тяжести первого максимума $2\theta' = 26.4^\circ$ не зависит от температуры обработки образцов и соответствует межплоскостному расстоянию ОКР первого типа (OKP I), сформировавших этот максимум, равному 3.373 Å и близкому к таковому для графита. В результате обработки профиля максимума методом четвертого момента [5, 6] установлено, что средние размеры вдоль оси c OKP I, сформировавшихся в углеродном материале после его термообработки в интервале температур $1200 - 2000^\circ\text{C}$, больше 100 нм, а средняя величина $\Delta d/d' < 0.001$ (таблица).

Положение второго симметричного максимума, построенного разделением экспериментально-го на два, а также его интегральная ширина β'' , в отличие от максимума первого типа, существенно



Микродифрактограммы углеродного материала, прошедшего термообработку при 1200 (а), 1400 (б), 1800°C (в) и темнопольное изображение крупных ОКР в свете рефлекса 100 графита (г) в образце, прокаленном при 1400°C (содержание серы в материале 2.5 мас. %).

зависят от температуры обработки. Средние значения межплоскостного расстояния d''_{002} ОКР II значительно превосходят таковые для графита и уменьшаются от 3.51 Å ($t = 1200^\circ\text{C}$) до 3.42 Å ($t = 2000^\circ\text{C}$). Средние размеры ОКР II, рассчитанные методом четвертого момента, достаточно малы и увеличиваются от 12 нм ($t = 1200^\circ\text{C}$) до 43 нм ($t = 2000^\circ\text{C}$), при этом величина $\Delta d/d''$ более чем на порядок превосходит значение $\Delta d/d'$ ОКР I (таблица).

Изменение интенсивности симметричных максимумов первого и второго типов по мере повышения температуры обработки исследуемого материала не монотонно (таблица). В интервале температур 1200 - 1400°C интенсивность максимума типа I практически не изменяется, в то же время интенсивность максимума типа II увеличивается в 1.6 раза. После отжига при температуре 1600°C, соответствующей температурному интервалу интенсивного удаления структурно входящей примеси серы [7], резко увеличилась интенсивность максимума I. Дальнейшее повышение температуры обработки до 2000°C стимулирует рост интенсивности только максимума II. Таким образом, углеродный материал, содержащий в исходном состоянии 2.5 мас. % серы, уже после термообработки при 1200°C состоит из ОКР I и II типов, существенно отличающихся по размеру L_c , величине $\Delta d/d$ и межплоскостному расстоянию d_{002} вдоль оси c .

Для уточнения пространственной однородности углеродного материала были выполнены электронно-микроскопические исследования образцов, прошедших термообработку в изучаемом ин-

тервале температур. Точечные рефлексы графита на фоне широких кольцевых максимумов обнаружены на электронограммах образцов, прошедших термообработку при 1200 - 1300°C (рисунок). После термообработки при 1400°C интенсивность точечных рефлексов на фоне кольцевых линий резко возрастает, что свидетельствует об увеличении размеров ОКР и количества углеродного материала в таких областях. На темнопольном изображении в свете интенсивных точечных рефлексов 100 графита обнаружены крупные ОКР (до 200 нм), сосуществующие с углеродным материалом, размеры ОКР которого ≈ 5 нм. Значительные размеры ОКР графита и сравнительно совершенная структура (величина $\Delta d/d' < 0.001$) указывают на то, что переход исходного углеродного материала в графит в таких локальных микрообъемах развивается в условиях, реализуемых в макрообъеме материала только после повышения температуры выше 2200°C. Процесс активного массопереноса в локальных микрообъемах в условиях низких температур, по-видимому, стимулируется не только удалением структурно входящей серы из высокосернистых углеродных материалов, в результате чего по данным [7] увеличивается дефектность решетки и подвижность атомов углерода, но и тепловыми эффектами, обусловленными переходом углерода в локальном микрообъеме в энергетически более выгодное состояние [8].

ВЫВОДЫ

Углеродный материал с большим содержанием серы (2.5 мас. %) уже после термообработки

при 1200°C состоит из ультрадисперсного углерода и достаточно крупных (>100 нм) областей когерентного рассеяния, имеющих структуру графита. В интервале температур активного удаления серы количество углерода в таких крупных областях резко увеличивается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fitzer E., Weisenburger S.* // Carbon. 1976. V. 14. № 4. P. 192 - 198.
2. *Тюменцев В.А., Саунина С.И. и др.* Влияние серы на кристаллизацию углерода // Химия твердого топлива. 1989. № 5. С. 140 - 143.
3. *Lachter J., Bragg R.M.* // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. № 12. P. 8903.
4. *Волков В.Ф., Герасимов С.А., Синицын В.Н.* Об одном методе разделения перекрывающихся пиков // Завод. лаб. 1988. Т. 54. № 8. С. 42 - 44.
5. *Каган А.С., Сновидов В.М.* Анализ формы дифракционных линий низкоотпущеного мартенсита // Физика металлов и металловедение. 1965. № 19. С. 191.
6. *Сновидов В.М., Каган А.С., Ковальский Е.А.* Анализ тонкой структуры по форме одной дифракционной линии // Завод. лаб. 1968. Т. 34. № 9. С. 64 - 66.
7. *Сюняев З.И.* Нефтяной углерод. М.: Химия, 1980. 272 с.
8. *Шкловский В.А., Кузьменко В.М.* Взрывная кристаллизация аморфных веществ // УФН. 1989. Т. 157. № 2. С. 311 - 338.