

УДК 662.62:537.533

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ЖЕЛЕЗА И ХРОМА НА ПЕРЕХОД СЕРУСОДЕРЖАЩЕГО УГЛЕРОДА В ГРАФИТ

© 1998 г. В. А. Тюменцев*, Е. А. Беленков*, С. И. Саунина*,
С. А. Подкопаев***, Г. П. Швейкин **

* Челябинский государственный университет

** Институт химии твердого тела Российской академии наук, Екатеринбург

*** Челябинский электродный завод

Поступила в редакцию 12.05.96 г.

Изучен процесс перехода в графит углеродного материала, содержащего структурно-входящую серу, и влияние добавок железа и хрома. Установлено, что углеродный материал, содержащий более 1.5 мас. % S, а также 0.3 мас. % S и 1.5 мас. % Cr₂O₃, после термообработки при 1300–1600°C гетерогенен. Он состоит из крупных (>100 нм) и достаточно совершенных ($\Delta d/d \approx 0.002$) областей когерентного рассеяния, имеющих структуру графита, и ультрадисперсной матрицы. В присутствии добавки дисперсного железа количество сформировавшихся в этом интервале температур кристаллов графита уменьшается в 2 раза.

Углеродные материалы, синтезируемые на основе нефтяных коксов, являются типичными ультрадисперсными системами. Однако, в отличие от оксидных порошковых систем, в исходном состоянии они содержат значительное количество структурно-входящей примеси, в том числе серы [1]. При нагревании таких углеродных материалов на процесс роста кристаллов накладывается удаление структурно-входящей примеси. Совместное протекание этих процессов резко стимулирует массоперенос в микрообъемах углеродного материала, в результате чего в дисперсной матрице формируются крупные (до 1 мкм) кристаллы, имеющие структуру графита [2, 3]. Нарушение пространственной однородности материала по дисперсному и фазовому составу отрицательно влияет на его свойства. Введение в исходный углеродный материал добавок железа, по данным [4], улучшает эксплуатационные характеристики графитированного углерода. Однако природа влияния добавок металлов на свойства графитированного углерода, полученного из высокосернистых коксов, остается недостаточно изученной. В данной работе рассмотрено влияние добавок Fe, Fe₂O₃ и Cr₂O₃ на процесс перехода высокосернистого углеродного материала в графит.

Исследовали образцы, приготовленные из кокса, содержащие 0.3, 1.5 и 2.5 мас.% серы (связующее – пек), в которые вводили дисперсные добавки, содержащие железо или хром. Термообработку образцов углерода осуществляли в печи Таммана, скорость повышения температуры до заданной составляла 300 град/ч, время изотермической выдержки 3 ч. Рентгенографические исследования выполнены на фильтрованном CuK_α-излучении (дифрактометр ДРОН-3).

Пространственную однородность материала изучали методом трансмиссионной электронной микроскопии.

Влияние структурно-входящей примеси серы на переход углеродного материала в поликристаллический графит проявляется уже после термообработки при 1200–1300°C. В отличие от так называемых малосернистых ($C_S < 0.5$ мас.%) материалов профиль наиболее интенсивного максимума 002 ультрадисперсного углерода, содержащего после обжига при 900°C 2.5 мас.% серы, становится асимметричным (рис. 1а). По мере увеличения температуры обработки происходит уменьшение интегральной ширины максимума, его центр тяжести смещается в сторону больших углов. Асимметрия максимума (появление на фоне основной линии дополнительного максимума) свидетельствует о структурной неоднородности материала. Результаты разделения асимметричных максимумов на два симметричных, проведенного по методике [3], приведены в таблице. Высокосернистый углеродный материал в интервале температур 1200–2000°C двухфазен, состоит из обширных областей когерентного рассеяния (OKP), имеющих структуру графита ($d_{002}^1 = 0.3374$ нм), и ультрадисперсного углерода, межплоскостное расстояние которого вдоль оси с изменяется от 0.3513 до 0.3425 нм, а соответствующие размеры OKP – от 12 до 43 нм. Количество первой фазы по отношению ко второй (G) в углеродном материале, прошедшем термообработку при 1400°C, составляет 15% и достигает максимального значения (=36%) после термообработки при 1600°C. В углероде после обжига при

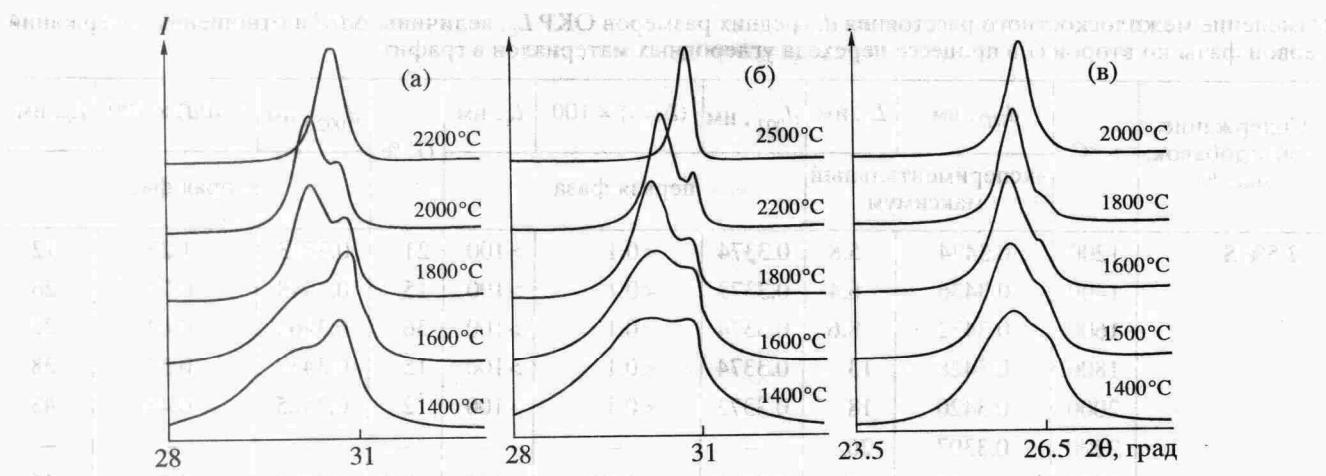


Рис. 1. Профили дифракционного максимума 002 углеродного материала, содержащего (мас. %): 2.5% S (а), 2.5% S + 10% Fe(б), 0.3% S + 1.5% Cr₂O₃ (в), после термообработки при различных температурах.

2000°C количество первой фазы не превышает 12%, после прокалки при 2200°C и выше материал становится однородным по фазовому составу.

В углеродном материале, содержащем 1.5 мас. % S, температурный интервал сосуществования двух фаз сужается (1500–1800°C). Количество первой фазы в материале после изотермической выдержки при 1500 и 1600°C составляет 14 и 16% соответственно, после термообработки при более высокой температуре *G* резко уменьшается до ≈1 мас.%.

Существенная неоднородность углеродного материала по дисперсному составу в интервале температур 1200–2000°C прослеживается методом электронной микроскопии. Точечные рефлексы графита на фоне широких кольцевых максимумов обнаружены на электронограммах образцов, прошедших термообработку при 1200–1300°C (рис. 2а). 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 этих областях. На темнопольном изображении в интенсивных точечных рефлексах 100 графита обнаруживаются крупные ОКР (рис. 2г), существующие с углеродной матрицей, размеры ОКР которой ≈10 нм.

Для изучения влияния добавки железа на закономерности перехода высокосернистого углерода в графит в образцы вводили дисперсное железо (10 мас. %) и оксид железа в количестве от 1 до 10 мас. %. Как видно из таблицы, в присутствии добавки дисперсного железа (углеродный материал с C_S = 2.5 мас. %) процесс формирования ОКР1 в температурном интервале 1200–1600°C развивается медленнее. Содержание первой фазы в углеродной матрице после термообработки при

1400 и 1600°C составляет не более 15 и 20% соответственно, что почти в 2 раза меньше по сравнению с таковым в образце, не содержащем добавку (обжиг при 1600°C). Второй отличительной особенностью перехода ультрадисперсного углерода в графит в присутствии добавки 10 мас. % Fe является более широкий (до 2500°C) температурный интервал сосуществования двух фаз (рис. 1б). Наличие в образце большого количества добавки железа стимулирует при *t* > 1800°C активное формирование крупных кристаллов графита, имеющих достаточно совершенную структуру ($\Delta d/d = 0.003$, таблица). Межслоевое расстояние *d*₀₀₂, определенное по традиционной методике по центру тяжести экспериментального максимума, а также по рассчитанным симметричным максимумам второй фазы в интервале температур 1200–1600°C для образцов, содержащих добавку, больше по сравнению с материалом без добавки и уменьшается более плавно (рис. 3). Добавка 10 мас. % дисперсного Fe₂O₃ в углеродный материал, содержащий 2.5 мас. % серы, оказывает на структурные преобразования в температурном интервале 1400–2500°C практически такое же влияние, как и добавка Fe.

В образцах, приготовленных на основе коксов, содержащих 1.5 мас. % серы, добавка 1 мас. % Fe₂O₃ также стабилизирует значение *d*₀₀₂ в интервале температур 1400–1600°C (таблица). При этом соотношение фаз (*G*) в образцах, содержащих добавку, оказывается почти в 2 раза меньше такового для углеродного материала без добавки. Область сосуществования двух фаз в углеродном материале с добавкой (1400–1600°C) оказалась смешенной в сторону более низких температур и более узкой по сравнению с таковой для образцов без добавки (1500–1800°C).

Изменение межплоскостного расстояния d , средних размеров ОКР L_c , величины $\Delta d/d$ и отношения содержаний первой фазы ко второй G в процессе перехода углеродных материалов в графит

Содержание серы и добавок, мас. %	$t, ^\circ\text{C}$	d_{002} , нм	L_c , нм	d'_{002} , нм	$(\Delta d/d) \times 100$	L_c , нм	$G, \%$	d''_{002} , нм	$(\Delta d/d) \times 100$	L_c , нм
		экспериментальный максимум	первая фаза					вторая фаза		
2.5% S	1200	0.3474	5.8	0.3374	<0.1	>100	21	0.3513	1.23	12
	1400	0.3436	6.4	0.3373	<0.1	>100	15	0.3448	0.71	26
	1600	0.3432	8.6	0.3374	<0.1	>100	36	0.3463	0.64	22
	1800	0.3428	13	0.3374	<0.1	>100	15	0.3437	0.57	38
	2000	0.3420	18	0.3373	<0.1	>100	12	0.3425	0.46	43
	2200	0.3397	26	—	—	—	—	—	—	—
	2500	0.3376	54	0.3365	—	—	—	—	—	—
2.5% S 10% Fe	1200	0.3466	7	0.3370	0.27	>100	2.5	0.3469	4.2	11
	1400	0.3465	8	0.3370	1.1	>100	14	0.3480	3.07	7
	1600	0.3442	12	0.3367	1.05	>100	20	0.3456	2.04	24
	1800	0.3430	20	0.3362	0.23	95	6	0.3434	1.28	45
	2200	0.3416	28	0.3368	0.32	>100	14	0.3423	0.86	52
	2500	0.3376	54	0.3365	0.27	>100	62	0.3383	0.51	75
	1400	0.3461	30	—	—	—	—	—	—	—
1.5% S	1500	0.3430	15	0.3360	0.42	>100	14	0.3440	2.59	15
	1600	0.3429	35	0.3365	0.77	>100	16	0.3440	1.69	26
	1700	0.3425	35	0.3360	0.69	>100	9	0.3431	1.47	35
	1800	0.3415	44	0.3354	<0.1	>100	0.7	0.3416	0.84	42
	2000	0.3397	44	—	—	—	—	—	—	—
	2500	0.3376	54	0.3365	0.68	>100	5	0.3452	3.17	25
	1400	0.3448	26	0.3360	0.67	>100	8	0.3450	2.46	21
1.5% S 1% Fe_2O_3	1500	0.3444	23	0.3365	0.33	>100	4	0.3433	1.74	22
	1600	0.3430	25	0.3360	—	—	—	—	—	—
	1700	0.3430	35	—	—	—	—	—	—	—
	1800	0.3447	7.4	—	—	—	—	—	—	—
	2000	0.3434	6.7	—	—	—	—	—	—	—
	2500	0.3397	44	—	—	—	—	—	—	—
	1400	0.3422	6.5	0.3353	<0.2	75	5.4	0.3425	2.43	20
0.3% S 1.5% Cr_2O_3	1500	0.3421	10	0.3353	<0.1	>100	4.8	0.3425	1.60	32
	1600	0.3421	13	0.3359	<0.2	75	7.7	0.3426	1.38	34
	1700	0.3422	15	0.3359	<0.2	90	2.4	0.3426	0.73	35
	1800	0.3414	20	0.3359	<0.1	>100	1.2	0.3415	0.59	41
	1900	0.3386	24	—	—	—	—	—	—	—
	2100	0.3387	25	—	—	—	—	—	—	—
	2500	0.3376	54	0.3365	—	—	—	—	—	—
0.3% S 1.5% Fe_2O_3	1400	0.3449	7.3	—	—	—	—	—	—	—
	1600	0.3440	11	—	—	—	—	—	—	—
	1700	0.3428	19	—	—	—	—	—	—	—
	1800	0.3433	23	—	—	—	—	—	—	—
	2000	0.3402	32	—	—	—	—	—	—	—

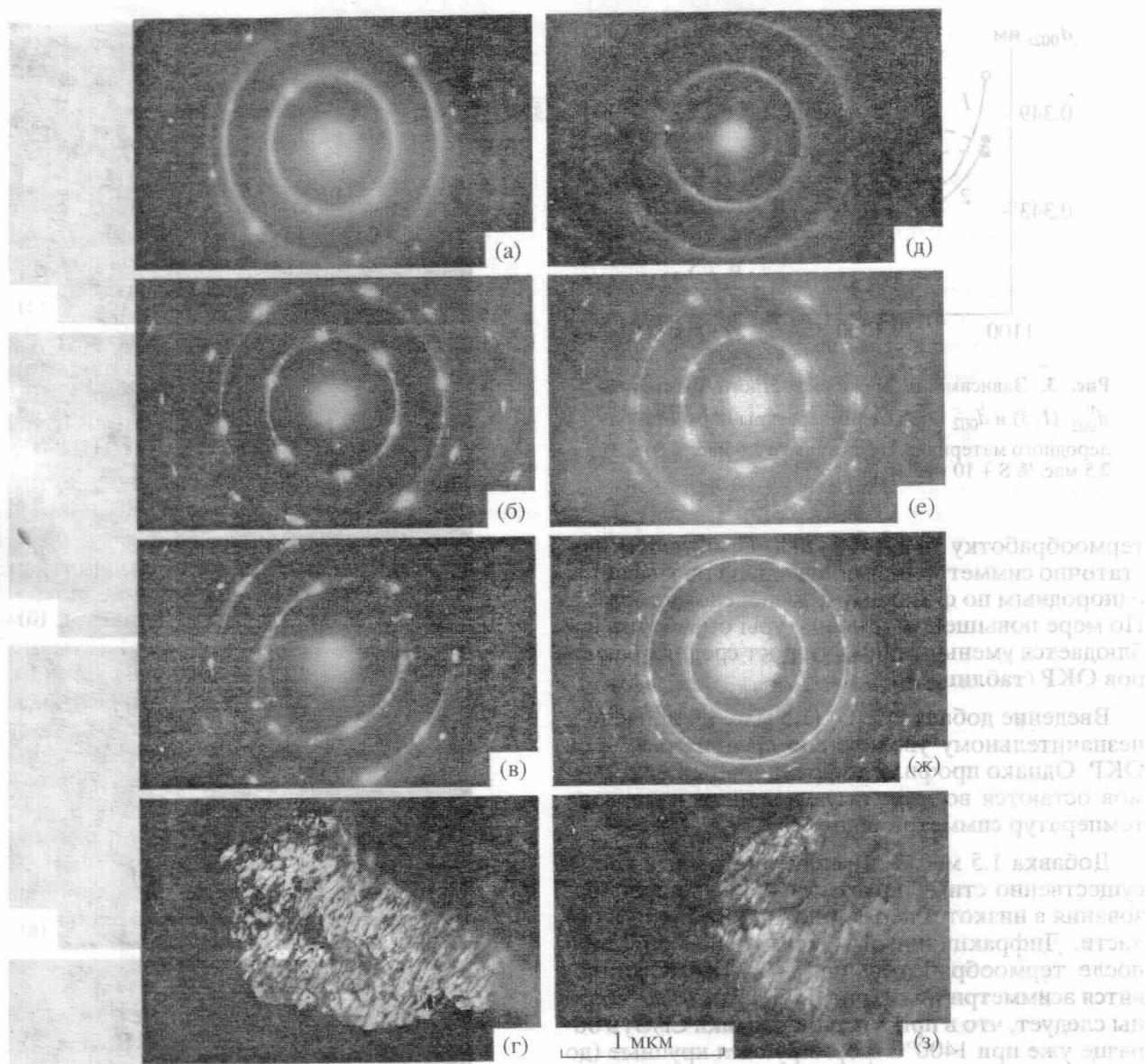


Рис. 2. Микродифрактограммы и темнопольное изображение крупных ОКР в точечных рефлексах 100 углеродного материала, содержащего (мас. %): 2.5 S (а–г) и 0.3% S + 1.5% Cr_2O_3 (д–з), после термообработки при 1300 (а), 1400 (б, г, д), 1500 (е, з), 1800 (в), 2000°C (ж).

Методом трансмиссионной электронной микроскопии в ультрадисперсном углероде, содержащем добавку железа (10 мас. %) и прошедшем термообработку при $t \geq 1800^\circ\text{C}$, выявляются более крупные (по сравнению с образцом без добавки) ОКР графита, размеры которых в направлении оси a больше 1 мкм. Кристаллы имеют достаточно совершенную структуру, о чем свидетельствует муаровый узор на темнопольном изображении (рис. 4г) и присутствие кикучи-линий на микродифрактограммах. При столь высоких температурах термообработки железо, по-видимому, распределено достаточно равномерно по углеродному материалу. После охлаждения на

срезах углеродного материала, прошедшего термообработку при 2400°C , выявлены контрастные островки размером ~ 10 нм, которые могут декорировать границы ОКР (рис. 5). Темнопольное изображение таких островков наблюдается в точечных рефлексах, обусловленных дифракцией электронов на карбиде железа.

Процесс структурных преобразований углеродного материала в присутствии добавки хрома существенно отличается от такового в образцах с железом или без добавок. Рассмотрим влияние хрома на примере малосернистых коксов (содержание серы 0.3 мас. %). Дифракционные максимумы 002 малосернистого углерода, прошедшего

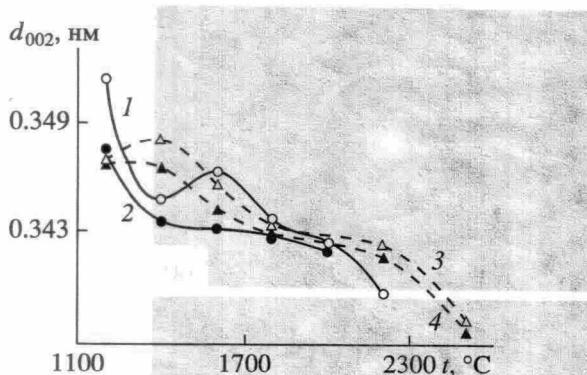


Рис. 3. Зависимости межплоскостного расстояния $d_{002}^{''}$ (1, 3) и d_{002} (2, 4) от температуры обработки углеродного материала, содержащего 2.5 мас. % S (1, 2), 2.5 мас. % S + 10 мас. % Fe (3, 4).

термообработку при 1400–2000°C, остаются достаточно симметричными, материал оказывается однородным по фазовому и дисперсному составу. По мере повышения температуры обработки наблюдается уменьшение d_{002} и рост средних размеров ОКР (таблица).

Введение добавки Cr_2O_3 (1.5 мас. %) привело к незначительному увеличению средних размеров ОКР. Однако профили дифракционных максимумов остаются во всем исследованном интервале температур симметричными.

Добавка 1.5 мас. % дисперсного оксида хрома существенно стимулирует структурные преобразования в низкотемпературной (1400–1800°C) области. Дифракционный максимум 002 образцов после термообработки при 1400–1800°C становится асимметричным (рис. 1в). Из данных таблицы следует, что в присутствии добавки Cr_2O_3 в образце уже при 1400°C формируются крупные (до 100 нм в направлении оси c) ОКР1, имеющие структуру графита. Ультрадисперсный углеродный материал становится двухфазным ($G \approx 5\%$). Размеры ОКР2 вдоль оси c по мере повышения температуры обработки увеличиваются от 20 до 40 нм. Отношение G увеличивается до 8% (1600°C), при более высоких температурах обжига количество сформировавшихся ОКР1 в углеродной матрице уменьшается. В образцах после термообработки при $t \geq 1900^\circ\text{C}$ выделить первую фазу не удается, материал оказывается достаточно однородным по дисперсному и фазовому составу.

Микродифрактограммы срезов малосернистого углеродного материала, содержащего добавку хрома и прошедшего термообработку при 1400°C, часто содержат (так же как высокосернистый углерод) на фоне широких кольцевых максимумов точечные рефлексы (рис. 2д). Частота наблюдения таких срезов в образцах после изо-

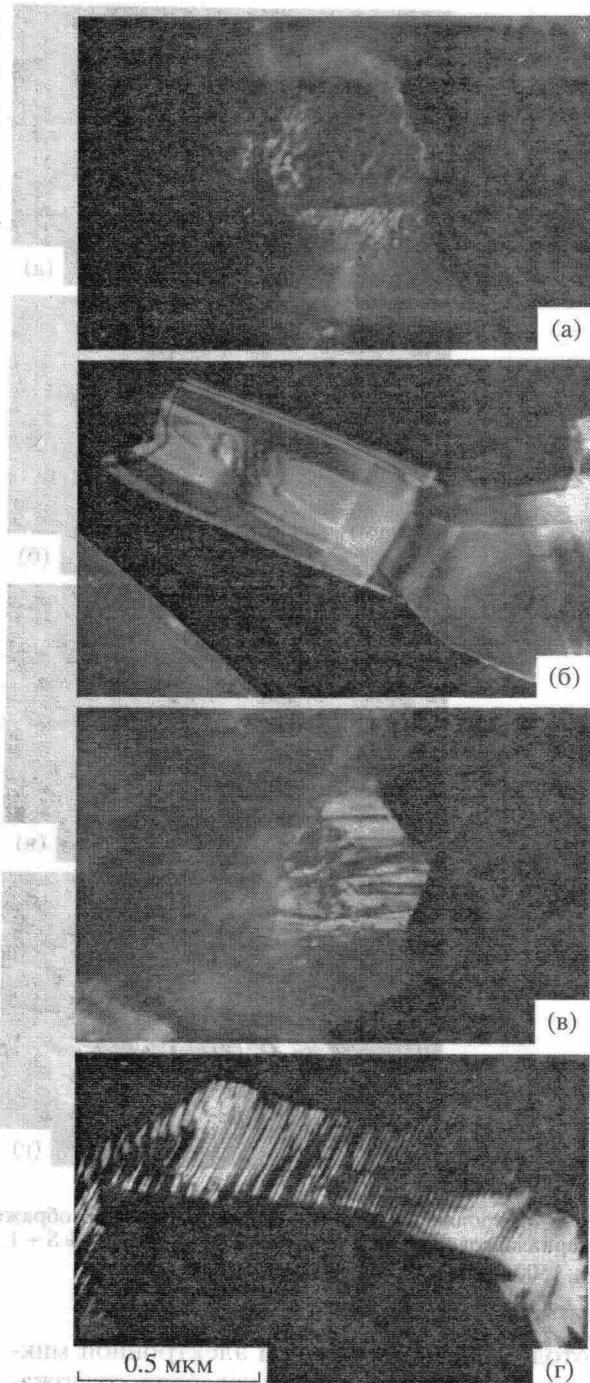
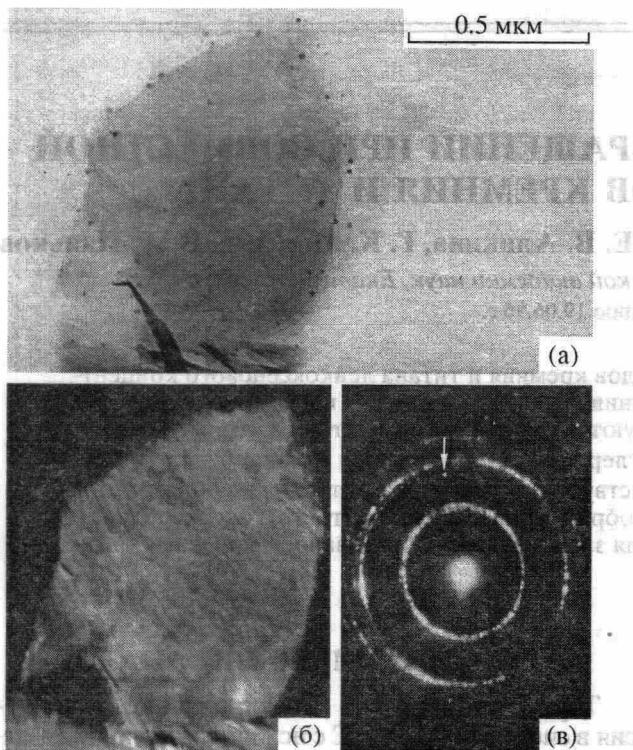


Рис. 4. Темнопольные изображения ОКР в точечных рефлексах 100 графита, сформировавшихся в углероде, содержащем (мас. %): 2.5% S (а, в), 2.5% S + 10% Fe (б, г), после термообработки при 1800 (а, б) и 2500°C (в, г).

термического обжига при 1500 или 1600°C возрастают, интенсивность точечных рефлексов увеличивается. На темнопольном изображении в точечных рефлексах выявляются крупные ОКР, сформировавшиеся при сравнительно низких



(1500°C) температурах и сосуществующие с ультрапарсной углеродной матрицей.

Таким образом, в высокосернистом углеродном материале после термообработки при 1500–1800°C отчетливо выделяются две фазы, отличающиеся размерами ОКР, величиной межплоскостного расстояния вдоль оси *c* и значением $\Delta d/d$. Средние размеры ОКР первой фазы вдоль оси *c*, сформировавшейся даже при 1500°C, превышают 100 нм, значение $\Delta d/d$ во всем температурном интервале меньше 0.002. Межплоскостное расстояние *d* близко к таковому в структуре графита. Средние размеры ОКР второй фазы вдоль оси *c* увеличиваются по мере повышения температуры обработки от 10 до ≈40 нм.

МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ

Добавка оксида хрома в малосернистый углерод стимулировала интенсивное формирование крупных кристаллов первой фазы в интервале температур 1400–1600°C. Вследствие этого малосернистый углеродный материал (так же как высокосернистый) становится гетерогенным по фазовому и дисперсному составу. Формирование крупных кристаллов в жесткой матрице при сравнительно низких температурах, когда диффузионная подвижность атомов углерода в макрообъеме ограничена, по-видимому, обусловливает появление внутренних напряжений. В случае, когда количество формирующихся ОКР1 в углеродной матрице велико, этот процесс, так же как формирование кристаллов CaCO₃ в жесткой матрице композита C-SiC [5], приводит к нарушению сплошности материала (появлению микро- и макротрещин). В присутствии добавки железа количество графитовой фазы, сформировавшейся в высокосернистом материале в процессе термообработки при 1400–1600°C, уменьшается почти в 2 раза. Следствием этого является повышение эксплуатационных свойств графитированного материала.

Работа выполнена при поддержке РФФИ
(№ 95-03-08494а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fitzer E., Weisenburger S.* Evidence of Catalitic Effect of Sulphur on Graphitization between 1400 and 2000°C // Carbon. 1976. V. 14. № 4. P. 194–195.
 2. Тюменцев В.А., Саунина С.И., Пережогина Н.М. и др. Влияние серы на кристаллизацию углерода // ХТТ. 1989. № 5. С. 140–143.
 3. Беленков Е.А., Тюменцев В.А., Фотиев А.А. Особенности перехода содержащего серу углерода в графит // Неорган. материалы. 1995. Т. 31. № 5. С. 651–654.
 4. Левченко В.В. Необратимые объемно-линейные изменения игольчатых коксов на стадии предкристаллизации и их ингибирование при изготовлении электродного графита: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 1990, 16 с.
 5. Тюменцев В.А., Ягафаров Ш.Ш., Фотиев А.А. и др. Фазообразование в процессе естественного старения кремнеуглеродного композиционного материала // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. № 7. С. 1874–1876.