

УДК 546.26

Е. А. БЕЛЕНКОВ, А. И. ШЕИНКМАН

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГРАФИТИЗАЦИИ АМОРФНОГО УГЛЕРОДА

Методом машинного моделирования изучены процессы трехмерного упорядочения в углеродных материалах при графитизации. Установлено, что при малых диаметрах графитовых слоев (~ 1 нм) имеется область взаимного сдвига соседних слоев, в каждой точке которой достигается минимум энергии взаимодействия. Между точками области отсутствуют потенциальные барьеры. Увеличение диаметра соседних графитовых слоев до бесконечности приводит к тому, что возможными, с минимальной энергией связи слоев, оказываются лишь два фиксированных сдвига, характерных для структуры графита. Таким образом, взаимное расположение соседних графитовых слоев обусловлено их размерами и процессом, лимитирующим образование трехмерной структуры графита, является прост диаметра графитовых слоев.

Искусственный графит получают обычно из углеродосодержащих веществ—тяжелых фракций нефти, смол—путем многостадийной термообработки до температур ~ 2500 °C [1, 2]. Процесс перехода углеродосодержащих веществ в поликристаллический графит тщательно изучался [1—3, 5, 6], предложены различные модели отдельных стадий этого процесса. На начальных стадиях карбонизации ($T \sim 400$ — 1000 °C) в углеродном сырье образуется обогащенная углеродом, частично упорядоченная мезофаза [2]. Процесс трехмерного упорядочения (образование графита) происходит после карбонизации при температурах 1000— 2500 °C [1, 2]. Задачу данной работы составило математическое моделирование процессов упорядочения структуры на этапе перехода от мезофазы к кристаллическому состоянию.

По данным [2] кристаллы мезофазы состоят из слоев, в которых атомы углерода расположены в виде гексагональной сетки и связаны сильными ковалентными связями, типичными для графита. Поэтому предполагают [3], что формирование трехмерных кристаллов графита происходит путем изменения взаимной ориентации этих графитовых слоев. С учетом качественного характера этой модели в данной работе был проведен ее количественный анализ.

Задача решалась путем нахождения минимума энергии взаимодействия двух соседних графитовых слоев, в зависимости от их взаимного расположения, методом атом—атом потенциала [4]. Суть метода заключается в нахождении суммы парных энергий взаимодействия всех атомов одного слоя с атомами другого. Как доказано в [4, 5], потенциал взаимодействия двух атомов углерода можно представить в виде

$$\varphi_{ij} = -Ar_{ij}^{-6} + B\exp(-ar_{ij}),$$

где φ_{ij} — энергия взаимодействия между i и j атомами, находящимися в

разных слоях; r_{ij} — расстояние между i и j атомами. Коэффициенты A, B, a были взяты из работы [4].

Поскольку процесс графитизации сопровождается ростом средних размеров графитовых слоев [1, 2] и имеется взаимосвязь между степенью графитизации и средним размером слоя, расчеты энергии взаимодействия были выполнены для графитовых слоев различного размера, а также для бесконечных слоев. Предметом сопоставления была удельная энергия взаимодействия, рассчитанная на двумерную элементарную ячейку графитового слоя, содержащую два атома.

Исходное взаимное расположение сеток задавали следующим образом: соседние слои расположены так, что каждый атом верхнего слоя находится над атомом нижнего слоя. Затем, варьируя расстояние между слоями, находили межплоскостное расстояние d_{002} , при котором достигался минимум энергии взаимодействия слоев. Сдвиг задавали в пределах элементарной ячейки слоя от $-a/2$ до $a/2$ с шагом $a/10$ по обеим осям трансляции (a — период решетки) при $d_{002} = \text{const}$.

Удельную энергию связи для двух бесконечных слоев рассчитывали путем нахождения суммы парных энергий взаимодействия атомов одной элементарной ячейки слоя с атомами слоя различного диаметра. Замена удельной энергии взаимодействия бесконечных слоев на энергию взаимодействия отдельной ячейки со слоем конечного диаметра оправдана из-за быстрого уменьшения энергии связи с увеличением расстояния между атомами. Последовательное увеличение диаметра слоя от 1,5 нм до 5 нм показало, что при диаметре 3,0 нм и более энергия взаимодействия практически остается постоянной (изменение $<0,1\%$) и ее можно считать равной удельной энергии взаимодействия двух бесконечных слоев.

Полученные значения энергии связи при различных сдвигах интерполировали на все пространство сдвига (в пределах элементарной ячейки). Результаты приведены на рис. 1—3. Сплошными линиями на рисунках сое-

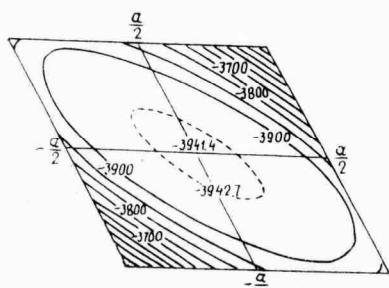


Рис. 1

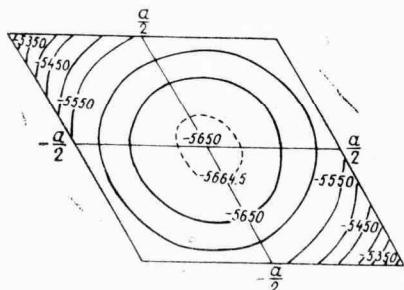


Рис. 2

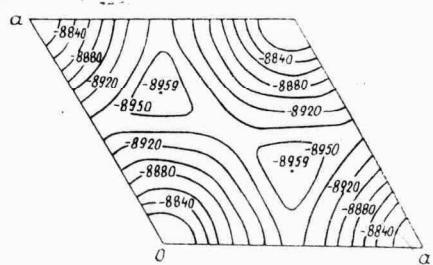


Рис. 3

днены точки относительного сдвига слоев, в которых энергия взаимодействия одинакова (размерность энергии связи Дж/(моль 2 атома)). Точки, в которых достигается минимум энергии взаимодействия, обозначены пунктирными линиями.

Для слоев диаметром 0,60 и 1,05 нм имеется множество точек сдвига слоев, в которых достигается минимум потенциальной энергии (рис. 1 и 2 соответственно). Между этими точками отсутствуют потенциальные барьеры, следовательно, соседние слои могут сдвигаться относи-

тельно друг друга безактивационным путем. Увеличение диаметра слоя приводит к изменению геометрии области точек сдвига, в которых достигается минимум потенциальной энергии, а также к росту глубины потенциальной ямы и уменьшению межслоевого расстояния d_{002} . Изменение положения точек сдвига таково, что при увеличении диаметра слоев до бесконечности наиболее энергетически выгодная структура взаимного расположения слоев соответствует структуре графита, то есть из множества возможных сдвигов, при которых достигается минимум, доступными оказываются всего два, приводящие к образованию трехмерной структуры графита (рис. 3).

Таким образом, формирование структуры графита определяется не просто термоактивированным сдвигом и разворотом совершившихся графитовых слоев, согласно модели, предложенной Уорреном и Франклин [3], или же удалением межслоевых дефектов, как считают Майер и Меринг [6]. Основным процессом, лимитирующим образование трехмерной графитовой структуры, является увеличение размеров графитовых слоев, которое приводит не только к уменьшению межилоскостного расстояния d_{002} [5], но и вызывает сдвиги слоев и трехмерное упорядочение в структуру графита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фиалков А. С. Углеграфитовые материалы. — М.: Энергия, 1979. — 320 с.
2. Островский В. С. и др. Искусственный графит. — М.: Металлургия, 1986. — 272 с.
3. Фишбах Д. Б. Кинетика и механизм графитизации. — М.: Всес. центр переводов научно-технической литературы и документации, 1976. — 198 с.
4. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. — М.: Наука, 1971. — 424 с.
5. Нагорный В. Г./Конструкционные углеродные материалы. — М.: Металлургия, 1985. — С. 68—71.
6. Maire J. and Mering J./Chemistry and Physics of Carbon—New York: Dekker. — 1970. — Vol. 6. — P. 125—190.

Челябинский государственный

Поступила в редакцию 31.10.90.