

# Влияние размеров кристаллов на межатомные расстояния в дисперсном углероде

© Е.А. Беленков, Е.А. Карнаухов

Челябинский государственный университет,  
454136 Челябинск, Россия

E-mail: belenkov@cgu.chel.su

(Поступила в окончательном виде 8 сентября 1998 г.)

Методами рентгеноструктурного анализа и путем модельных расчетов изучена взаимосвязь межатомных расстояний и размеров кристаллов в дисперсном углероде. Установлено, что межатомные расстояния в дисперсном углероде определяются размерами кристаллов в направлении кристаллографической оси  $a$  ( $L_a$ ). Малые размеры кристаллов детерминируют меньшие, чем в графите межатомные расстояния; рост размеров кристаллов приводит к соответствующему увеличению этого параметра. Величина межатомных расстояний в дисперсном углероде зависит от степени ковалентности связей, которая является функцией размеров  $L_a$ .

Процесс перехода аморфного углерода в графит, развивающийся при высокотемпературной обработке, имеет ряд существенных особенностей. Формирующиеся в аморфной матрице кристаллы имеют турбостратную структуру, отличающуюся от графитовой [1,2]. Основные параметры структуры таких кристаллов — межслоевые расстояния  $d_{002}$ ,  $d_{110}$  и размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) в направлении кристаллографических осей  $a$  и  $c$ ,  $L_a$  и  $L_c$  соответственно. Для графита  $d_{002} = 0.3354$  и  $d_{110} = 0.1232$  nm, для турбостратной структуры  $d_{002} \in [0.337, 0.360$  nm],  $d_{110} \in [0.1215, 0.1230$  nm]. Различия в межслоевых расстояниях, согласно Брэггу, Лахтеру и Аладекомо [3–5], можно объяснить наличием нескольких метастабильных фаз со структурой, аналогичной гексагональному графиту, но с иными параметрами кристаллической решетки. Отличие межслоевых расстояний таких фаз от значений характерных для графита, по мнению этих авторов, вызвано наличием различных типов межслоевых атомов углерода [6]. Однако в ряде работ показано, что изменение межслоевого расстояния  $d_{002}$  обусловлено малыми размерами кристаллов [7,8]. Адекватность такого подхода к трактовке процесса трансформации неупорядоченных углеродов в графит подтверждается наличием экспериментально фиксируемой взаимосвязи межслоевых расстояний и размеров ОКР [9]. В данной работе сделана попытка рассмотреть с аналогичной точки зрения причины отличия межслоевых расстояний  $d_{110}$  от графитовых. Задачей работы явилось исследование взаимосвязи размеров кристаллов и межатомных расстояний в дисперсном углероде.

## 1. Образцы и методы исследования

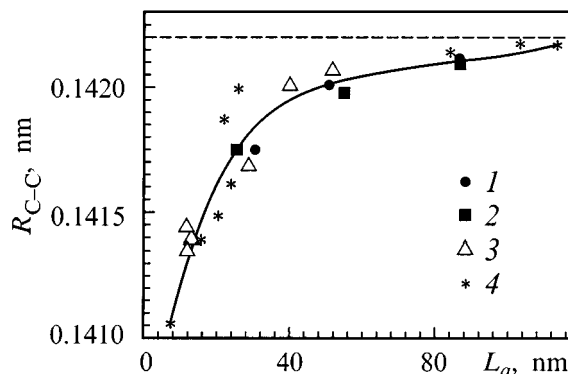
В качестве образцов для исследования были взяты нефтяные коксы с различным исходным содержанием структурных примесей и добавок (см. подпись к рис. 1). Образцы прокаливали в атмосфере аргона в диапазоне температур 1600–2500°C. Термообработка проводилась в печи Таммана. Скорость нагрева составляла 300°C

в час, время изотермической выдержки при конечной температуре — три часа.

Рентгеноструктурные исследования были выполнены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 ( $\text{CuK}\alpha$  и  $\text{CoK}\alpha$  излучение). Профили дифракционных максимумов 110 записывали на диаграммную ленту при скорости вращения гониометра 1/8 градуса в минуту. Межслоевые расстояния определялись по центру тяжести дифракционных линий, а средние размеры областей когерентного рассеяния — по интегральной ширине линии. В качестве эталона использовался карбид кремния.

## 2. Результаты экспериментальных исследований

Результаты экспериментальных исследований приведены на рис. 1. Установлено, что межслоевое расстояние  $d_{110}$  и, следовательно, межатомные расстояния ( $R_{C-C} = d_{110} / \cos 30^\circ$ ) в углеродных материалах зависят от средних размеров областей когерентного рассеяния  $L_a$ .



**Рис. 1.** Изменение средних межатомных расстояний  $R_{C-C}$  в зависимости от средних размеров ОКР в направлении кристаллографической оси  $a$  ( $L_a$ ) для коксов, содержащих 0.64 mass.% S (1); 0.64 mass.% S + 0.2 mass.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (2); 2.5 mass.% S (3); примесей менее 0.2 mass.% (4). Обозначено межатомное расстояние, характерное для графита, — 0.1422 nm.

Независимо от содержания структурных примесей в образцах и от технологии их синтеза, все экспериментальные точки ложатся на одну кривую (рис. 1). Малые размеры кристаллов обуславливают меньшие по сравнению с графитом значения межслоевых расстояний. С ростом  $L_a$  величина  $d_{110}$  увеличивается, стремясь к значению, характерному для графита.

### 3. Взаимосвязь степени ковалентности связей с размерами слоев

Рассмотрим причины отличия межатомных расстояний в дисперсных углеродных материалах от значения, характерного для графита. В литературе приводятся данные об отличии межатомных расстояний в различных полиморфных модификациях углерода и органических молекулах [10]. Так, например для алмаза  $R_{C-C} = 0.154$  nm, для графита  $R_{C-C} = 0.1422$  nm, в молекулах бензола и этилена межатомные расстояния 0.139 и 0.133 nm соответственно. Различия в межатомных расстояниях объясняют различием степени ковалентности связей [10]. Степень ковалентности вводится как параметр  $\chi$ , равный отношению максимально возможного числа ковалентных связей, образующихся в материале, к числу реально образующихся связей (тогда для алмаза  $\chi = 1$ , графита  $\chi = 1.333$ , бензола  $\chi = 1.5$  и этилена  $\chi = 2$ ). При промежуточных значениях величины  $\chi$  межатомные расстояния можно найти, используя интерполяцию полиномом

$$R_{C-C} = A + B\chi + C\chi^2 + D\chi^3. \quad (1)$$

В данной работе значения коэффициентов  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $D$  находили по четырем вышеприведенным парам значений ( $R_{C-C}$ ,  $\chi$ ), используя метод наименьших квадратов.

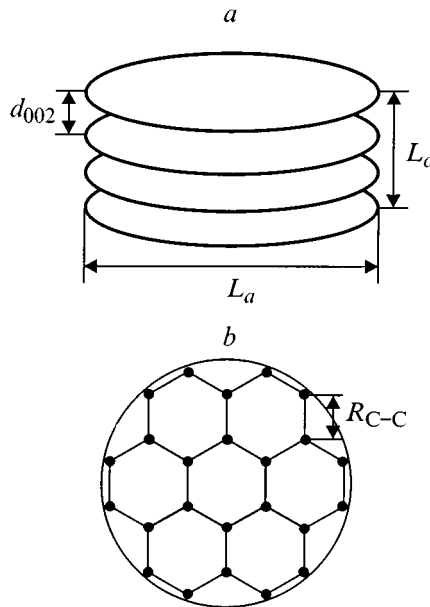


Рис. 2. Схема отдельного кристалла углеродного материала (а) и схематическое изображение отдельного слоя (б).

Исследуем, зависит ли степень ковалентности связи от размеров кристаллов. Пусть кристаллы углеродных материалов представляют собой стопки круглых слоев, в которых атомы углерода связаны ковалентными связями, а связь между слоями осуществляется Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием (рис. 2).

Найдем степень ковалентности связей в отдельном кристалле. Будем считать составляющие кристаллик слои эквивалентными, тогда  $\chi$  кристалла будет тождественна  $\chi$  отдельного слоя. Для отдельного слоя максимальное число связей будет равно  $4n$  (где  $n$  — число атомов в слое). Реально образуется по две связи для крайних атомов ( $m$  — число крайних атомов) и по три для внутренних атомов каждого слоя, поэтому

$$\chi = 4n / (3n - m). \quad (2)$$

Соотношение числа крайних и внутренних атомов зависит от размеров слоя  $L_a$ . Найдем как изменяется  $\chi$ , и, следовательно, межатомные расстояния в зависимости  $L_a$ . Это можно сделать, выполнив модельные расчеты.

### 4. Модельный расчет

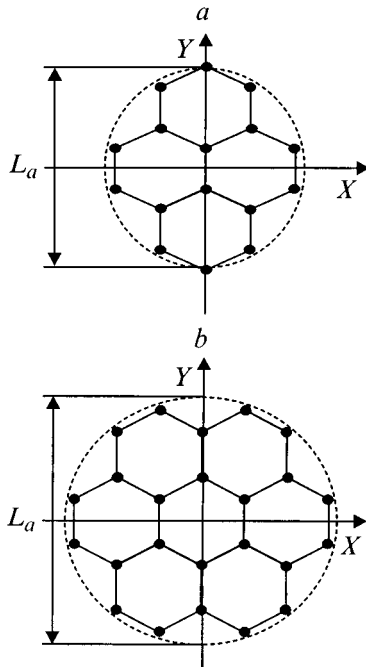
Модельные расчеты выполняли для круглых совершенных слоев, т.е. слоев, крайние атомы которых связаны со слоем двумя ковалентными связями и в слое нет вакансий. Слои, у которых имелись крайние атомы, связанные со слоем одной ковалентной связью, не рассматривались. Поскольку заранее не было известно, скажется ли на результатах расчетов положение начала координат относительно слоев, то были изучены два случая. В модели 1 предполагалось, что центр слоя находится на середине межатомной связи (рис. 3, а), а в модели 2 — что он совпадает с центром гексагона (рис. 3, б). Выбор совершенных слоев обусловил дискретное изменение размеров слоя. В модели 1 слои имели диаметры 0.6, 0.75, 0.95 и т.д. до 3.32 nm. Для модели 2 размеры слоев были 0.3, 0.9, 1.2 и т.д. до 8.2 nm. Для модели 1 существует геометрическое ограничение — совершенных слоев диаметром более 3.32 nm найти не удается. Для модели 2 такое ограничение отсутствует.

Для заданных таким образом слоев рассчитывали степень ковалентности связи (уравнение 2), а затем по формуле (1) находили соответствующие межатомные расстояния. По полученным данным была построена зависимость  $R_{C-C}$  от размеров кристаллов  $L_a$  (рис. 4). Точки для моделей 1 и 2 ложатся на одну кривую, т.е. результат не зависит от выбора начала координат относительно слоя. Расчетная зависимость хорошо интерполируется уравнением

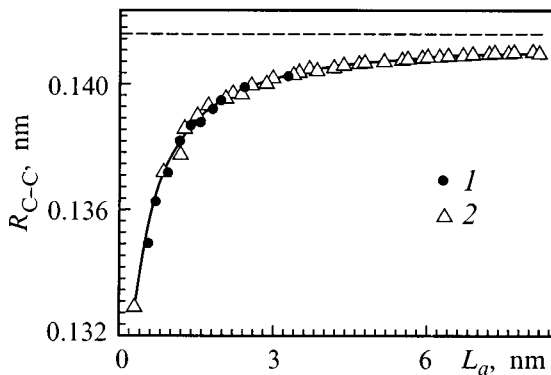
$$R_{C-C} = a - 1 / (bL_a + c), \quad (3)$$

где  $a = 0.1422$  nm,  $b = 203.93$  nm<sup>-2</sup> и  $c = 31.44$  nm<sup>-1</sup> (коэффициенты найдены методом наименьших квадратов).

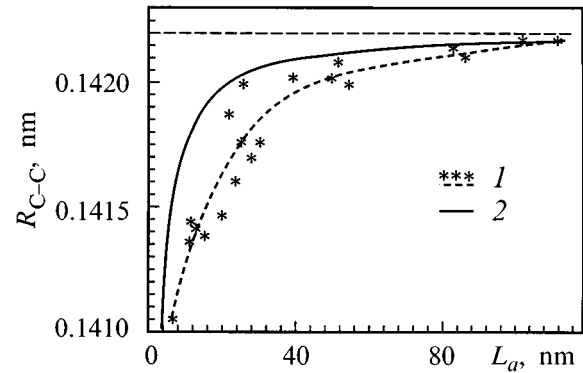
Диапазон изменения величины  $L_a$  расчетной и экспериментальной зависимостей не совпадают (рис. 1, 4), поэтому для их сравнения необходимо экстраполировать расчетную зависимость в соответствии с уравнением (3). Ход зависимостей одинаков, однако экспериментальные точки располагаются ниже, чем расчетные (рис. 5). Причиной этого, по-видимому, являются значительные ошибки при экспериментальном определении размеров ОКР и отличие формы реальных кристаллов от цилиндрической. Стандартные рентгеноструктурные методики определения размеров ОКР по форме дифракционных линий предполагают в качестве начального допущения



**Рис. 3.** Схема задания графитоподобных слоев:  $a$  (модель 1) — диаметр слоя  $L_a = 0.75$  nm, атомов в слое  $n = 16$ , краевых атомов  $m = 10$ ;  $b$  (модель 2) — диаметр слоя  $L_a = 0.9$  nm, атомов в слое  $n = 24$ , краевых атомов  $m = 12$ .



**Рис. 4.** Модельная зависимость межатомных расстояний  $R_{C-C}$  от размеров кристаллов  $L_a$ : 1 — модель 1; 2 — модель 2. Обозначено межатомное расстояние характерное для графита — 0.1422 nm.



**Рис. 5.** Зависимости межатомных расстояний  $R_{C-C}$  от размеров кристаллов  $L_a$ : 1 — экспериментальная; 2 — модельная. Обозначено межатомное расстояние характерное для графита — 0.1422 nm.

постоянство межплоскостных расстояний во всех кристаллах материала (допускаются лишь знакопеременные микродеформации) [11]. Для углеродных материалов, как показано выше, межплоскостные расстояния являются функцией размеров кристаллов, поэтому результат получаемый традиционными методиками может рассматриваться лишь как первое грубое приближение.

## 5. Обсуждение

Таким образом, экспериментальные данные и результаты модельных расчетов показывают, что малые размеры кристаллов в направлении кристаллографической оси "а" определяют величину межатомного расстояния меньшую, чем в графите. Увеличение размеров стимулирует увеличение межатомных расстояний до значений, характерных для структуры графита. Причина этого явления — изменение степени ковалентности связи в кристаллах в зависимости от их размера. Полученные результаты наряду с установленными ранее зависимостями  $d_{002}$  от  $L_a$  [7,8] позволяют рассмотреть формирование поликристаллического графита из аморфных и ультрадисперсных углеродных материалов как процесс роста размеров кристаллов, который обуславливает трансформацию структуры турбостратного углерода в графит. Такой подход более адекватен, чем рассмотрение формирования графита как последовательные фазовые переходы через ряд метастабильных состояний [3–5], так как позволяет объяснить наблюдаемые экспериментально зависимости межслоевых расстояний в углеродных материалах от размеров областей когерентного рассеяния. С точки зрения последовательных фазовых переходов невозможно объяснить почему в некоторых коксах и антрацитах формирование графита возможно при температурах 1200–1700°C [12,13], в то время как в углеродных волокнах даже после термообработки при 2500°C графит не образуется [14]. Причина состоит в том, что в одних материалах имеются возможности для активируемого термообработкой роста кристаллов и

удаления структурно входящих примесей — в результате в них формируется графит. В других материалах процессы роста кристаллов заторможены и их структурные параметры остаются отличными от графитовых.

Присутствие в углеродных материалах кристаллов разного размера (как следствие, с различными межатомными расстояниями) обуславливает асимметрию и большое уширение рентгеновских дифракционных максимумов. Математическая обработка таких профилей должна сводиться не к разделению на компоненты, относящиеся к разным метастабильным фазам [4], а к анализу, позволяющему получить функцию распределения кристаллов по размерам. Разделение на компоненты обосновано только в том случае, если функция распределения кристаллов по размерам бимодальна и необходимо оценить соотношение крупных кристаллов, имеющих структуру графита, и мелких кристаллов с турбостратной структурой [12].

Таким образом, результаты работы позволяют сделать следующие выводы:

1) Межатомные расстояния в дисперсном углероде пропорциональны размерам кристаллов в направлении кристаллографической оси "а". При малых размерах кристаллов межатомные расстояния меньше чем в графите. Рост кристаллов приводит к увеличению расстояний между атомами до значения характерного для графита.

2) Величина межатомных расстояний в дисперсном углероде определяется степенью ковалентности связей. Степень ковалентности связей в углеродных кристаллах является функцией их размеров  $L_a$ .

## Список литературы

- [1] С.В. Шулепов. Физика углеграфитовых материалов. Металлургия, Челябинск (1990). 336 с.
- [2] D.B. Fishbach. Chemistry and Physics of Carbon. Dekker, N. Y. 7, 1, (1971).
- [3] J. Lachter, R.H. Bragg. Phys. Rev. **B33**, 12, 8903 (1986).
- [4] J.B. Aladekomo, R.H. Bragg. Carbon. **28**, 6, 897 (1990).
- [5] R.H. Bragg, J.B. Aladekomo. J. Appl. Cryst. **28**, 14, (1995).
- [6] J. Maire, J. Mering. Chemistry and Physics of Carbon. Dekker, N. Y. 6, 125 (1970).
- [7] В.Г. Нагорный. В сб.: "Конструкционные углеродные материалы". Металлургия, М. (1985). С. 68.
- [8] Е.А. Беленков, А.И. Шейнкман. Изв. вузов. Физика **10**, 67 (1991).
- [9] N. Iwashita, M. Inagaki. Carbon. **31**, 7, 1107 (1993).
- [10] Г.С. Жданов. Физика твердого тела. Изд-во МГУ, М. (1961). 502 с.
- [11] Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. Металлургия, М. (1982). 632 с.
- [12] Е.А. Беленков, В.А. Тюменцев, А.А. Фотиев. Неорганические материалы. **31**, 5, 651 (1995).
- [13] В.А. Тюменцев, Е.А. Беленков и др. ЖПХ **70**, 1, 21 (1997).
- [14] В.А. Тюменцев, С.А. Подкопаев, Е.А. Беленков, А.А. Фотиев. ЖПХ **68**, 8, 1398 (1995).