

УДК 539.201

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. КАСАТОЧКИН, А. А. ХОМЕНКО, Ю. А. РОЛЬБИН, Ю. Е. СМИРНОВ

**СРЕДНЕКВАДРАТИЧНЫЕ МИКРОДЕФОРМАЦИИ  
В ПИРОУГЛЕРОДЕ**

(Представлено академиком В. А. Кarginым 5 VIII 1969)

Механизм процесса графитирования углерода до настоящего времени остается недостаточно выясненным. Согласно гипотезе, впервые высказанной Франклин (1), весьма важную роль в этом процессе играют создающие полимерную структуру боковые связи между поликонденсированными слоями ароматического углерода соседних турбостратных пакетов слоев. Эта гипотеза косвенно подтверждается данными температурной зависимости скорости графитирования (2), по которым теплота активации процесса (90 ккал/гр·ат) близка к величине энергии разрыва углеродной цепочки с двойными сопряженными связями. В качестве причины обра-

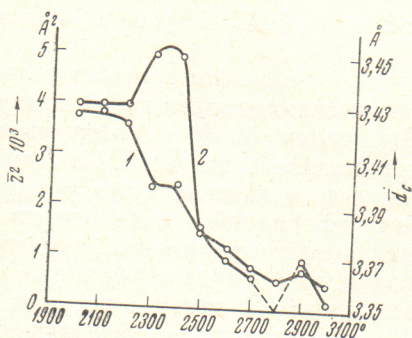


Рис. 1. Зависимость межслоевого расстояния (1) и среднеквадратичных смещений атомов (2) от температуры обработки. Кривая 2 построена для  $L_c = 150$  Å

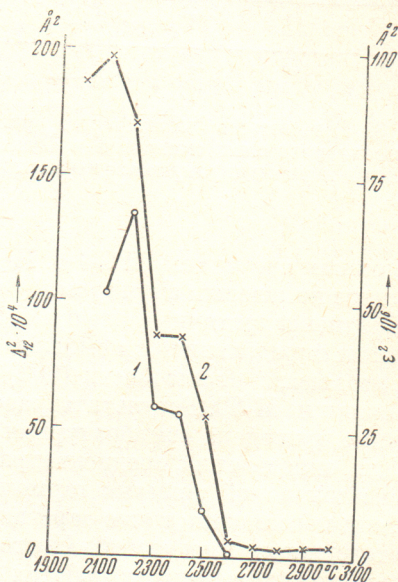


Рис. 2. Зависимость среднеквадратичных смещений в базисной плоскости от температуры обработки: 1 — по методу моментов; 2 — по формуле Руланда

зования неграфитирующегося углерода рассматриваются термически прочные боковые связи типа полииновых или кумуленовых углеродных цепочек, образующихся в жестких условиях дегидрирования (3). В более поздних работах (4-7) была высказана гипотеза, сводящая сущность процесса графитирования к удалению примесей в углеродных слоях. При этом рассматривается наличие в пакетах трех типов последовательно преобразующихся слоев  $C_1 \rightarrow C_2 \rightarrow C_3$ . Слои  $C_1$  имеют структуру, периодичность которой нарушена микроискажениями из-за примесей (неупорядоченные атомы углерода или водорода). Преобразованные в процессе графитирования и очищенные от примесей слои  $C_3$  способны переходить в графитовую структуру.

Недавно (8) была предложена новая интерпретация рентгеновских данных, устанавливающая закономерную связь между средним межслоевым расстоянием и микроискажениями углеродных слоев, которая трактуется с помощью трансляционных отклонений атомов от положения равновесия в направлениях, перпендикулярном к слою и вдоль слоя.

Однако до настоящего времени нет непосредственных экспериментальных данных по определению среднеквадратичных смещений атомов в углеродном слое. Целью настоящего исследования является измерение сред-

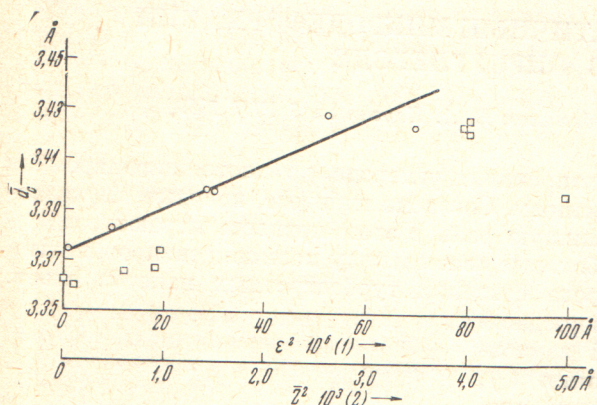


Рис. 3. Зависимость межслоевого расстояния от среднеквадратичных смещений в базисной плоскости и в перпендикулярном к ней направлении

неквадратичных микродеформаций в обоих главных кристаллографических направлениях и установление их зависимости от температуры обработки как новой характеристики углеродного материала.

Для исследования был выбран пироуглерод, осажденный при температуре 2000°С и обработанный в диапазоне температур 2000—3000° в атмосфере аргона. Измерения производились на рентгеновском дифрактометре УРС-50ИМ, спаренном со счетно-регистрирующим устройством ССС и скитил-

ляционным счетчиком СРС-1-0. Использовалось  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, отфильтрованное никелевым фильтром.

Среднеквадратичные деформации в направлении оси с гексагональной решетки определялись с помощью гармонического анализа по двум порядкам отражения от плоскости (002) с применением электронновычислительной машины М-20. Результаты расчета представлены на рис. 1. На этом же рисунке приведена температурная зависимость межслоевого расстояния.

Для определения среднеквадратичных деформаций в направлении оси  $a$  гексагональной решетки гармонический анализ неприменим, ибо практически невозможно точно зарегистрировать два порядка отражения от соответствующих плоскостей. Поэтому был применен метод четвертых моментов, предложенный в работах (9, 10) и позволяющий определить среднеквадратичные деформации по одной дифракционной линии (двумерная полоса (11), переходящая в трехмерную линию (110)). Результаты расчетов представлены на рис. 2.

Сравнение данных рис. 1 и рис. 2 показывает, что микродеформации в слоевых плоскостях  $\epsilon^2$ , по крайней мере, на порядок меньше микродеформации  $z^2$  в перпендикулярном направлении; значения  $\epsilon^2$  того же порядка величины, что и для некоторых металлов (10). Различие значений микродеформаций в двух главных направлениях гексагональной сингонии соответствует различному характеру межатомных сил: внутри слоя действуют сильные ковалентные связи, между слоями — значительно ослабленные связи, характер которых еще полностью не выяснен.

Как  $z^2$  так и  $\epsilon^2$  довольно резко уменьшаются с температурой обработки. Однако уменьшение происходит немонотонным образом. Не совпадают и температуры начала быстрого уменьшения значений микродеформаций (2400° для  $z^2$  и 2200° для  $\epsilon^2$ ).

Руланд (8) приводит формулу, позволяющую определять среднеквадратичные деформации  $\Delta_{12}^2$  на основании иных экспериментальных характе-

ристик:

$$\Delta_{12}^2 = \frac{1}{2\pi^2 s_{(110)}^2} \ln \frac{1}{1-p},$$

где  $s = 2 \sin \theta / \lambda$ ,  $\theta$  — угол Брэгга для отражения (110);  $\lambda$  — длина волны используемого излучения;  $p$  — степень неупорядоченности по Франклин<sup>(11)</sup>.

Рассчитанные по этой формуле среднеквадратичные деформации для различных температур обработки представлены на рис. 2, 2. Два способа расчета, по методу четвертых моментов и по формуле Руланда, приводят к почти идентичным температурным зависимостям микродеформаций. Однако абсолютные значения смещений не совпадают.

На рис. 3 представлена зависимость межслоевого расстояния  $\bar{d}_c$  от среднеквадратичных деформаций  $\bar{\epsilon}^2$ . Эта зависимость линейна, в то время как  $\bar{d}_c = f(z^2)$  не обнаруживает простой зависимости. Как отмечает Руланд<sup>(8)</sup>, линейный вид зависимости  $\bar{d}_c = f(\bar{\epsilon}^2)$  является довольно неожиданным результатом, ибо не существует какой-либо очевидной причины для того, чтобы среднеквадратичное смещение параллельно плоскости слоев было пропорционально среднему межслоевому расстоянию. Однако область справедливости линейного соотношения и малость разброса значений указывают, что это соотношение не случайно.

Таким образом, экспериментально измерены величины микродеформаций в слое и перпендикулярно ему, определены температурные зависимости этих характеристик. Полученные данные являются новой количественной характеристикой дефектности структуры пироуглерода и ее изменений в процессе графитирования.

Поступило  
30 VII 1969

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. Franklin, Proc. Roy. Soc., London, 209A, 196 (1951). <sup>2</sup> В. И. Касаточкин, А. Т. Каверов, ДАН, 117, № 5 (1957). <sup>3</sup> В. И. Касаточкин, Г. Б. Финкельштейн, Сборн. Химическая переработка топлив, сер. хим. и технол., «Наука», 1965, стр. 264. <sup>4</sup> J. Maire, J. Mering, Industrial Carbon and Graphite Society of Chemical Industry, London, 1958, p. 204. <sup>5</sup> J. Mering, J. Maire, J. Chem. Phys., 57, 803 (1960). <sup>6</sup> M. Oberlin, J. Mering, C. R., 253, № 22, 2549 (1961). <sup>7</sup> M. Oberlin, J. Mering, C. R., 253, № 23, 2780 (1961). <sup>8</sup> W. Ruland, Acta crystallogr., 18, № 6, 992 (1965). <sup>9</sup> А. С. Каган, В. М. Сновидов, Физ. мет. и металловед., № 19, 191 (1965). <sup>10</sup> В. М. Сновидов, А. С. Каган, А. Е. Ковальский, Зав. лаб. 34, № 9, 1086 (1968). <sup>11</sup> R. E. Franklin, Acta crystallogr., 4, 253 (1951).