

УДК 536.713

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. Б. ФЕДОРОВ, Д. К. ХАКИМОВА, Н. Н. ШИПКОВ, М. А. АВДЕЕНКО

К ТЕРМОДИНАМИКЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

(Представлено академиком Н. Н. Рыкалинным 8 IV 1974)

Известно, что углеродные материалы обладают большим различием в свойствах ⁽¹⁾ при идентичном химическом строении. Электроно-микроскопические исследования различных углеродных материалов позволили выявить частицы в виде сферических, пластинчатых, цилиндрических образований в искусственных графитах ⁽²⁾; глобулы и плоские пачечно-слоистые образования в коксах реактопластов ⁽³⁾; протяженные углеродные слои в непрерывных волокнах ⁽⁴⁾; закрученные по спирали углеродные пакеты в пиролитических волокнах ⁽⁵⁾.

Хотя наличие различных форм структурной организации углеродов на надмолекулярном ⁽²⁻⁷⁾ и более высоком уровнях ^(2, 8, 9) не вызывает сомнений, причины стабильности этих форм пока не ясны. Между тем при исследовании углеродов представляется важным знание, с позиции термодинамики, возможных направлений процессов структурных преобразований, протекающих в системе.

Рассмотрим некоторые аспекты кристаллографического упорядочения структур углеродов на атомно-молекулярном уровне структурной организации. С этой целью исследовалась структура различных углеродных материалов (у.м.), для которых были получены структурные параметры (табл. 1) с использованием методов рентгеновской дифракции ^(10, 11). По поведению при термической обработке с точки зрения протекания структурных изменений на атомно-молекулярном уровне углероды делятся на два вида: графитирующиеся и неграфитирующиеся. Из табл. 1 видно, что в неграфитирующихся углеродах отсутствуют интенсивные структурные изменения в интервале температур 1000–3000°С, в то же время в графитирующихся материалах в температурной области 2000–3000° размеры областей когерентного рассеяния (о.к.р.) увеличиваются более, чем на порядок, а среднеквадратичная микродеформация решетки в направ-

Таблица 1

Структурные параметры для графитирующихся и неграфитирующихся углеродов

| Углеродные материалы | Температура обработки, °С | Среднее расстояние между углеродными сетками, Å | Размеры областей когерентного рассеяния в направлении | | Среднеквадратичные микродеформации решетки в направлении | |
|--|---------------------------|---|---|--|---|---|
| | | | параллельном слою $L_a, \text{Å}$ | перпендикулярном слою $L_c, \text{Å}$ | параллельном слою, $\bar{\delta}_a^2, 10^4 \text{Å}^2$ | перпендикулярном слою, $\bar{\delta}_c^2, 10^2 \text{Å}^2$ |
| Графитирующиеся (кокс, коксо-пековая композиция, пирографит) | 1000 | 3,60 | 40–60 | 30–40 | 5 | 8 |
| | 2000 | 3,44 | 100–150 | 80–110 | 0,5 | 1 |
| | 3000 | 3,36 | ≥700 | ≥500 | 0,05 | 0,02 |
| Неграфитирующиеся (стеклоуглерод) | 1000 | 4,20–3,80 | | 10 | 4 | 5 |
| | 2000 | 3,46 | 40–80 | 20 | 3 | 2,5 |
| | 3000 | 3,42 | | 50 | 0,2 | 1,2 |

лении кристаллографических осей a и c практически падает до нуля. В неграфитирующихся коксах величина микроформации сохраняется вплоть до 3000° .

Рассмотренные различия структурных характеристик можно качественно объяснить с позиций термодинамики «малых» систем ⁽¹²⁾. Хиллом были получены критерии «малости» системы на примере идеальной газовой решетки ^(12, 13): а) трехмерная система $n_{\text{кр}} \leq 10^6$ атомов, б) двумерная система $n_{\text{кр}} \leq 10^4$ атомов.

Выделяя в качестве структурного фрагмента кристаллит (о.к.р.) либо макромолекулу, образованную из N атомов, нетрудно увидеть, что система будет малой при $L_a \sim L_c \leq 200 \text{ \AA}$. Это значит, что такая система будет обладать дополнительной степенью свободы и рассмотрение равновесия структур в рамках обычной термодинамики непригодно. С позиций термодинамики «малых» систем показано, что конформация полимеров зависит от числа частиц в макромолекуле ⁽¹²⁾.

В процессе формирования структур имеем дело с ансамблем открытых систем, т. е. с агрегатами, находящимися во взаимодействии. При этом энтропия открытой системы $s(\mu, P, T)$ больше энтропии закрытой системы $s(n, P, T)$ и агрегаты стремятся принять определенные размеры n . Система как бы самосогласуется, приходит в квазитермодинамическое равновесие. Движущей силой такого процесса являются поверхностные эффекты.

Пусть при атмосферном давлении имеем ансамбль открытых «малых» систем, тогда в переменных μ, T уравнения термодинамики будут ⁽¹²⁾

$$dH_i = TdS_i - \mu dN_i + Xd\lambda, \quad (1)$$

$$H_i = \chi \bar{H}, \quad N_i = \chi n, \quad S_i = \chi s, \quad (2)$$

$$X = \varepsilon = n(\bar{\mu} - \mu) = \bar{H} - TS - \mu n, \quad (3)$$

$$d\varepsilon = -S dT - n d\mu. \quad (4)$$

Связь со статической физикой выражается через избыточную функцию, которая равна разности интегрального $n\bar{\mu}$ и истинного $n\mu$ значений термодинамических потенциалов агрегата:

$$\varepsilon = -kT \ln \gamma, \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \gamma &= \sum_N Q(N, T) \exp\left(\frac{N\mu}{kT}\right) = \sum_N \exp\left[-\frac{N(\bar{\mu} - \mu)}{kT}\right] = \\ &= \sum_N \exp\left\{-\frac{N[\bar{\mu}(T) - \mu]}{kT}\right\} \exp\left[-\frac{N\mu(N)}{kT}\right]. \end{aligned} \quad (6)$$

Положим, что открытая «малая» система находится в равновесии с окружающей средой (газовой фазой). Химический потенциал такой системы μ равен химическому потенциалу макроскопической системы μ^0 (графита). Значение «интегрального» химического потенциала закрытой системы $\bar{\mu} = (\bar{H} - TS)/n$ будет определяться влиянием поверхностных эффектов ⁽¹³⁾:

$$\bar{\mu}(n, T) = \bar{\mu}(T) + \bar{\mu}^{(s)}(n) \approx -3kT \ln \frac{T}{\theta_{\text{эф}}} + f(\sigma, n), \quad (7)$$

где $\theta_{\text{эф}}$ — эффективная характеристическая температура, $f(\sigma, n)$ — часть химического потенциала, учитывающая свободную поверхностную энергию.

Поверхностные эффекты в области высоких температур уменьшают характеристическую частоту колебаний ⁽¹⁴⁾, поэтому температурная часть

химического потенциала «закрытой» системы будет меньше потенциала макроскопической системы:

$$\bar{\mu}(T) < \mu^0(T). \quad (8)$$

В силу полимерной природы углеродов при пиролизе углеводородов в твердой и газовой фазах и дальнейшей их термической обработке могут образовываться агрегаты, составленные из пачек углеродных слоев (случай а), либо из деформированного слоя (случай б). Поверхностную энергию таких агрегатов можно представить соответственно в виде

$$n_a \bar{\mu}^{(x)}(n) = a_{\text{эф}} \cdot n^{2/3}, \quad n_b \bar{\mu}^{(x)}(n) = a_1 n^{1/2} + a_2 n, \quad (9)$$

где $a_1 n^{1/2}$ и $a_2 n$ — составляющие поверхностной энергии по торцу и по базисной плоскости агрегата, $a_{\text{эф}} n^{2/3} = 1/2(a_1 + a_2)n$ — эффективное значение поверхностной энергии кристаллита.

В рассматриваемых агрегатах можно полагать, что атомы углерода сохраняют sp^2 -гибридизацию, откуда

$$a_1 = 2\pi^{1/2} \sigma^T S_a \gg a_2 = 2\sigma^0 S_a, \quad (10)$$

где σ^T и σ^0 — соответственно коэффициенты поверхностного натяжения по торцу и по базисной плоскости в агрегате, S_a — сечения атома углерода.

Исследования по поверхностным эффектам у.м. (¹⁵, ¹⁷) дают следующие значения коэффициентов: $\sigma^0 = 0,35$ Дж/м² и $\sigma^T = 4,0$ Дж/м². Следует отметить, что в случае зародыша у.м. сферической формы при $\sigma_{\text{эф}} = 1,6$ Дж/м² (¹⁶) критический радиус будет равен ~ 50 Å.

С учетом (8) и (9) ряд (6) расходится, т. е. углеродные материалы должны графитироваться. В силу кинетических факторов этот процесс обычно заторможен, поэтому положим в первом приближении $\bar{\mu}(T) \approx \mu^0(T)$ и в дальнейшем будем рассматривать «устойчивый» малый кристаллит $N(\mu, T) \rightarrow n$. Ряд (6) в этом случае будет:

$$\gamma_a(\mu, T) = \sum_N \exp \left[-\frac{a_{\text{эф}}}{kT} N^{2/3} \right] \approx \frac{3\pi}{4} \left(\frac{kT}{a_{\text{эф}}} \right)^2, \quad (11)$$

$$\gamma_b(\mu, T) = \sum_N \exp \left[-\frac{a_1}{kT} N^{1/2} - \frac{a_2}{kT} N \right] \approx \left(\frac{kT}{a_1} \right)^2.$$

Используя уравнения (3)–(6), получим следующее значение для размера систем:

$$n_a = -\frac{d\varepsilon}{d\mu} = \frac{1}{\gamma_a} \sum_N N \exp \left(-\frac{a_{\text{эф}}}{kT} N^{2/3} \right) \approx \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{kT}{a_{\text{эф}}} \right)^{3/2}, \quad (12)$$

$$n_b = \frac{1}{\gamma_b} \sum_N N \exp \left(-\frac{a_1}{kT} N^{1/2} - \frac{a_2}{kT} N \right) \approx 3 \left(\frac{kT}{a_1} \right)^2.$$

Из анализа выражения (12) видно, что в случае а размеры системы зависят от температуры и эффективной поверхностной энергии, значит, и теплота образования углеродов будет зависеть от этих параметров. Данное обстоятельство находит отражение в экспериментальных работах Льюиса (¹⁸, ¹⁹). При этом на размеры системы оказывает влияние как взаимодействие агрегатов по торцу, так и по базисной плоскости. В случае б увеличение размеров системы происходит лишь за счет взаимодействия по торцу. Взаимодействие по базисной плоскости влияет лишь на энтальпию и энтропию системы.

Проведенное выше рассмотрение позволяет объяснить неграфитируемость у.м., т. е. невозможность перехода «малых» систем в макросисте-

му. Так, в случае а неграфитируемость обусловлена тем, что сформировавшиеся о.к.р. (кристаллиты) могут иметь размер меньше диаметра кристаллического зародыша. В случае б неграфитируемость определяется характером структурных образований макромолекулы (изогнутой по спирали, скрученной в виде клубка и т. д.), в которых число торцевых атомов с ненасыщенными σ -связями мало. Именно поэтому становится понятным решающее влияние характера и размеров надмолекулярных образований углеродных материалов на их графитируемость, например в случае некоторых саж (20) и коксов реактопластов (13). Естественно, наличие преимущественной ориентации кристаллитов в у.м. также способствует графитируемости углеродных материалов (21, 22).

Итак, на стадии графитации углеродные материалы обладают дополнительной степенью свободы. Графитация — это не фазовый переход I рода, как иногда считается (23), а кинетический процесс, заключающийся в увеличении размеров «мелкодисперсных» частиц — углеродных агрегатов (кристаллитов) до макроскопической величины. По-видимому, механизм процесса графитации подобен механизму рекристаллизации, как на это указывал ранее В. С. Веселовский (24).

Поступило
11 III 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. Н. Мармер, Углеграфитовые материалы (справочник), М., 1973. ² P. A. Thrower, Carbon, v. 9, 265 (1971). ³ Ю. С. Лонато, В. К. Никитина и др., ДАН, т. 206, № 2, 369 (1973). ⁴ T. M. Hugo, V. A. Phillips, B. W. Roberts, Nature, v. 226, 144 (1970). ⁵ Г. М. Волков, Л. И. Кнороз, ДАН, т. 205, № 6, 1382 (1972). ⁶ G. M. Jenkins, K. Kawamura, L. L. Van, Proc. Roy. Soc., A327, 501 (1972). ⁷ R. Heidenreich, W. Hess, J. Appl. Cryst., v. 1, 1 (1968). ⁸ М. В. Аверина, Конструкционные материалы на основе графита. М., в. 4, 1969, стр. 43. ⁹ I. C. Vokros, In: Chemistry and Physics of Carbon, v. 5, N. Y., 1969, p. 1. ¹⁰ Д. К. Хакимова, В. Г. Нагорный, А. А. Смольянинов, Кристаллография, т. 18, 3, 480 (1973). ¹¹ C. Schiller, J. Mering, M. Oberlin, J. Appl. Cryst., v. 1, 282 (1969). ¹² T. I. Hill, J. Chem. Phys., v. 36, 12, 3188 (1962). ¹³ T. J. Hill, Thermodynamics of Small Systems, N. Y., 1963. ¹⁴ Я. И. Френкель, Собрание избранных трудов, т. 2, Изд. АН СССР, 1958. ¹⁵ В. П. Елютин, В. И. Костиков, А. В. Харитонов, ДАН, т. 182, № 2 (1968). ¹⁶ В. И. Костиков, Ю. Г. Горячковский, Е. Ф. Филмонов, Изв. высш. учебн. завед., Цветн. мет., № 6 (1973). ¹⁷ В. И. Савенко, В. И. Костиков и др., ДАН, т. 187, № 6 (1969). ¹⁸ J. Lewis, U. Margaret, Carbon, v. 2, 4, 431 (1965). ¹⁹ J. Lewis, R. Murdoch, Nature, v. 221, 5186, 1137 (1969). ²⁰ H. Kuroda, H. Akamatu, Bull. Chem. Soc. Japan, v. 32, 2, 442 (1959). ²¹ R. E. Franklin, Proc. Roy. Soc., v. A209, 1097, 196 (1951). ²² А. С. Котосов, В. А. Винников и др., ДАН, т. 185, № 6, 1316 (1969). ²³ С. В. Шулепов, Физика углеграфитовых материалов, Челябинск, 1968. ²⁴ В. С. Веселовский, ЖФХ, т. 5, 8 (1934).