

УДК 537.311.32

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНОГО ЧЕШУЙЧАТОГО ГРАФИТА В КАЛИБРОВКЕ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

© 2023 г. А. А. Ершов<sup>1,2,\*</sup>, А. В. Дмитриев<sup>3,\*\*</sup><sup>1</sup>ФГБУН Институт математики и механики УрО РАН, 620108 Екатеринбург, Россия<sup>2</sup>Уральский федеральный университет, 620002 Екатеринбург, Россия<sup>3</sup>Челябинский государственный университет, 454001 Челябинск, Россия

\*e-mail: ale10919@yandex.ru

\*\*e-mail: avdm@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.09.2022 г.

После доработки 23.03.2023 г.

Принята к публикации 30.03.2023 г.

Для специально изготовленных модельных материалов на основе узких фракций порошков чешуйчатого графита и размолотого пирографита с пластинчатыми частицами произведено определение размера блоков мозаики вдоль слоев графита (т.е. среднего диаметра кристаллитов в базисной плоскости) двумя методами. Первый метод заключается в вычислении размеров блоков мозаики по минимуму температурной зависимости электропроводности с помощью эмпирической закономерности Мэзона; второй метод на основе математического моделирования использует значения магнетосопротивления углеродных материалов при температурах 80 и 300 К. Показано соответствие вычисленных по этим методам размеров блоков мозаики вдоль слоев графита в рассмотренных материалах. Определена поправка на пластинчатую форму кристаллитов графита для вычисления размеров блоков мозаики в перпендикулярном слое графита направлении по уширению пика 002 на дифрактограмме.

Ключевые слова: *явнокристаллический природный графит, терморасширенный графит, поликристаллический графит, цепочечная модель проводимости, формула Шерера, удельное электрическое сопротивление, магнетосопротивление, размер блоков мозаики*

DOI: 10.31857/S0023117723040035, EDN: OMJNCS

## ВВЕДЕНИЕ

Углеродные материалы на основе коксов широко используются в промышленности и имеют в основе кристаллической структуры графитовые сетки, упакованные в пакеты. Характеристику структуры коксов и ее изменение при термической обработке проводят с использованием инструментальных методов [1–3]. Общее описание кристаллической структуры углеродных материалов первоначально проведено с использованием результатов таких инструментальных методов, как порометрия и рентгеноструктурный анализ. Для построения модели упаковки кристалликов в углеродных материалах Франклин использовала вычисленные размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) и пор [4]. При расчете размеров ОКР по уширению линии 002 применяют формулу Шерера:

$$D = A\lambda / (H_{FWHM} \cos \theta), \quad (1)$$

где  $D$  — размер ОКР, нм;  $\lambda$  — это длина волны рентгеновского излучения, нм;  $H_{FWHM}$  — это ши-

рина линии (в единицах  $2\theta$ ) на половине высоты максимума при угле дифракции  $\theta$ . Безразмерная величина фактора формы  $A$  принята равной 0.89 для линии 002 и 1.84 для линии 110. Для исследования были использованы коксы, полученные из различных размягчающихся при деструкции углеводородов, включая сахар и коксовые остатки перегонки природных углеродных материалов. Термообработка до температур выше 2500°C показала, что в результате получают материалы со структурой трехмерно упорядоченного графита, так и не переходящие в трехмерно упорядоченный графит. Размеры кристалликов в направлениях параллельно и перпендикулярно графитовых слоев у выделенных двух видов коксов различаются, и эти различия связаны со способностью к трехмерному упорядочению, или графитации. Для неграфитируемого сахарного кокса слой графита имеют длину 1.8 нм, анизометрия ОКР составила 2.4 при числе слоев 2.1. Для графитируемого нефтяного кокса при длине слоев 2.2 нм анизометрия ОКР равна 1.6 при числе сло-

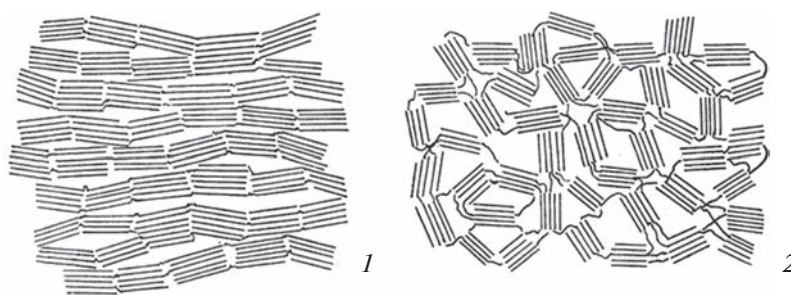


Рис. 1. Структура углеродных материалов по Франклин: 1 — неграфитируемые, (слева), 2 — графитируемые (справа).

ев, равном 4.1. Различие неграфитируемой и графитируемой структур было объяснено различием в упаковке соответствующих размерам ОКР кристалликов, прочно скрепленных перекрестными углерод-углеродными связями. По результатам вычислений размеров ОКР структура этих двух различных коксов схематично представлена пластинками в виде пакетов из графитовых плоскостей на рис. 1. В типичном неграфитирующемся сахарном коксе пластинчатые кристаллики образуют замкнутые соты. Это обеспечивает образование микропор, но препятствует укрупнению кристалликов. Для графитируемой структуры нефтяного кокса сделан вывод, что кристаллики расположены с ориентацией плоскостей в одном направлении. Скрепления кристалликов по плоскостям графита по модели Франклин для графитирующихся и неграфитирующихся структур (рис. 1) не рассматриваются. Модель Франклин использована для характеристики структуры искусственных графитов с использованием температурной зависимости электропроводности и теплопроводности. Важные результаты были получены для искусственного графита на основе изотропного кокса. При исследовании температурной зависимости удельного электрического сопротивления (УЭС) было установлено [5], что между размером ОКР в параллельном слоям направлении  $L_a$  (нм) и температурой минимума  $T_{\min}$  (К) на температурной зависимости УЭС имеется закономерность:

$$L_a = \frac{1}{\alpha T_{\min}^2}. \quad (2)$$

В формуле (2) величина  $\alpha$  определена экспериментально как  $14.3 \text{ нм}^{-1} \text{ К}^{-1}$ . Размер  $L_a$  меняли при проведении эксперимента увеличением температуры графитации от 2100 до 2900°C, что приводило к росту кристалликов от 50 до 130 нм. Математическая зависимость в уравнении (2) показывает на закономерности связи структуры искусственных графитов и электрофизических свойств. Соответствие между размерами ОКР и вычисленной длиной свободного пробега при рассеянии на границах кристалликов получено

для теплопроводности [6]. Для искусственного графита на основе изотропного кокса КНПС имеется совпадение вычисленных по формуле (2) размеров кристалликов в 80 нм, определенными по теплопроводности. Вычисленный для квази-монокристалла графита размер кристалликов составил 2 мк. Это соответствовало оценке размеров блоков мозаики в отожженном пирографите на основе измерений магнетосопротивления, а структура отожженного графита визуальна характеризуется как блочная монокристаллическая [7]. Но в анизотропном искусственном графите вычисленные по результатам измерения температурной зависимости удельного электрического сопротивления и теплопроводности размеры кристалликов в направлении текстурированности заготовок и в перпендикулярном направлении различались, составляя 220 и 100 нм соответственно [6]. Для анизотропных искусственных графитов различие в вычисленных размерах кристалликов оказалось не объяснимым при использовании структурной модели.

Более подходит для анализа протекания электрического тока в искусственном графите структурная модель пластинчатого поликристалла графита. За основу при разработке этой модели взята структура модельных материалов с наполнителем из порошка природного чешуйчатого графита. Отдельные чешуйки являются структурными элементами и имеют мозаичную структуру. В этой модели блоки мозаики образуют мелкий масштаб и соответствуют кристалликам в модели на основе определения размеров ОКР (см. рис. 1). Размеры чешуек природного графита являются структурными элементами в более крупном масштабе. Протекание электрического тока в модели пластинчатого поликристалла графита приближенно описывается при помощи цепочечной модели проводимости [8], которая удовлетворительно описывает влияние текстуры на удельное электрическое сопротивление и магнетосопротивление композиции на основе природного чешуйчатого графита, заготовки которой получены методом экструзии. Также цепочечная модель проводимости использована для расчета разме-

ров блоков мозаики по величине магнетосопротивления искусственного графита [8, 9]. Для вычисления использовано приближение преобладания контактного сопротивления в сопротивлении структурных элементов. Для калибровки вычислений использован искусственный графит в виде графитированных лабораторных образцов на основе кокса КНПС. Размеры блоков мозаики для материала на основе природного графита составляют приблизительно 2 мк при температуре измерения 300 К и 1.5 мк для 80 К. Для искусственного графита на основе игольчатого кокса размеры блоков мозаики значительно меньше, чем для материала на основе природного графита. Также результаты вычислений для температуры 300 К превышают измеренные при 80 К. Эти различия связаны с особенностью расчета в приближении преобладания контактного электрического сопротивления, поэтому для получения независимых от температуры измерения результатов было проведено математическое моделирование протекания электрического тока в проводящих цепочках по модели пластинчатого поликристалла графита. Полученные формулы использованы для вычисления температурной зависимости УЭС графита марки ГМЗ, изготавливаемого на основе изотропного кокса КНПС. При вычислениях принималось, что структура кокса КНПС образована структурными элементами, аналогичными чешуйкам природного графита, и структурные элементы имели блочную структуру, как и чешуйки природного графита.

Выделение структурных элементов в структуре коксов, аналогичных чешуйкам природного графита, затруднено тем, что для них анизотропия кристалликов, как и ОКР, невелика и составляет 3.5 [1]. При контакте кристалликов возможны несовпадения ориентаций в местах соединения плоскостей. Косые соединения позволяют протекание электрического тока вдоль плоскостей одного кристаллика с одной плоской грани структурных элементов на противоположную ей грань, поэтому для графита с пластинчатой формой кристалликов важно уточнить особенности проведения расчета размера ОКР в перпендикулярном слоям графита направлении при использовании формулы (1). Для этого удобно использовать материал на основе терморасширенного графита, полученный методом утолщения стенок сот слоями каменноугольного пека. Для такого материала толщина стенок сот определена равной 5.3 нм с помощью измерения толщины пакетов и числа слоев в пакетах с учетом объемных долей пекового кокса и ТРГ в составе материала [10]. Утолщение стенок сот каменноугольным пеком препятствует их слипанию, приводящему к образованию более толстого пакета слоев графита.

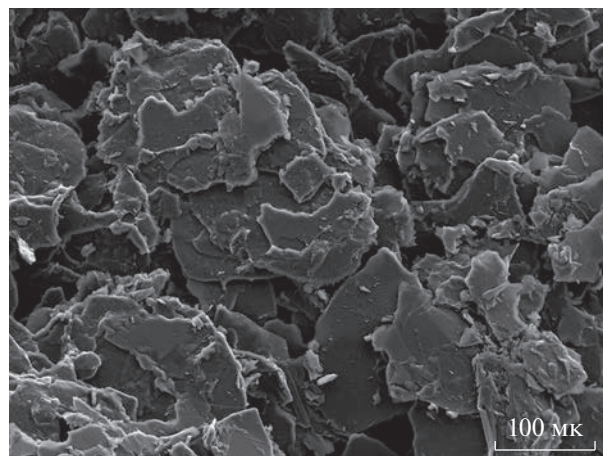


Рис. 2. Модельная композиция природный чешуйчатый графит – связующее каменноугольный пек.



Рис. 3. Графеновые нанопластинки, прослоенные каменноугольным пеком.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для изготовления модельных материалов использованы узкие фракции порошков чешуйчатого графита (материалы 1 и 2) и размолотого пирографита (материал 3) с пластинчатыми по форме частицами. Размер частиц наполнителя был выбран  $0.16 \pm 0.05$  мм, и они являлись структурными элементами. Анизотропия частиц чешуйчатого графита определена отдельно и равна 16 для пирографита и 23 для чешуйчатого графита. Изготовление лабораторных заготовок модельных композиций описано в монографии [8]. Жидкий каменноугольный пек после смешения с наполнителем распределяется тонкими пленками по поверхности наполнителя, чешуйчатого графита или ТРГ (рис. 2 и 3). В качестве материалов на основе анизотропного и изотропного коксов использовали графит промысленных электродов на основе игольчатого кокса и лабораторные образцы на основе изотропного кокса КНПС. Для изотропного кокса размер кристал-

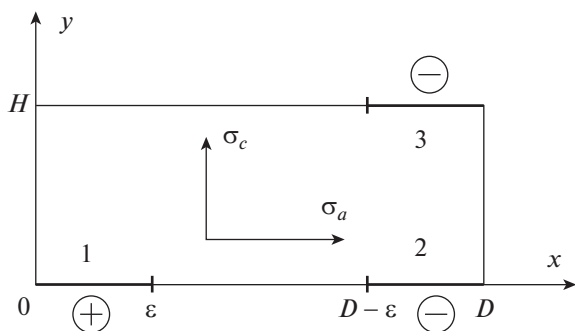


Рис. 4. Подключение кристалликов по одну сторону (1–2) или по противоположным (1–3) сторонам оснований.

ликов определяется по формуле (1) и его использовали как эталонный материал при проведении электрофизических исследований. Заготовки модельных материалов на основе природного графита, пирографита и кокса КНПС обжигали и графитировали в условиях производства графитированных электродов. Для электрофизических исследований использовали образцы, вырезанные размерами  $40 \times 10 \times 3$  мм. Также для исследований были использованы образцы из электродного графита на основе игольчатого кокса, этот материал обозначен согласно названиям поставляющих фирм. Измерения удельного электрического сопротивления ( $\rho$ ) и магнетосопротивления проводили по описанной в [8] методике.

Модельный материал на основе композиции терморасширенного графита с пеком изготавливали согласно методике, описанной в [8]. Терморасширенный графит получили на основе выпускаемого промышленностью окисленного серной кислотой природного чешуйчатого графита. Окисленный графит расширили термоударом при температуре нагрева выше  $1000^\circ\text{C}$ . Полученный порошок ТРГ состоял из вермикулитивных частиц насыпным весом  $4 \text{ г/дм}^3$ . Его смешивали с расплавом каменноугольного пека до равномерного распределения расплава пека по поверхности стенок сот в частицах порошка ТРГ. Смесь окисляли кислородом воздуха для отверждения каменноугольного пека. Окисленную смесь размалывали в лабораторной шаровой мельнице. Полученный порошок использовали для прессования заготовок. В них сжатые стенки сот прослоены слоями окисленного пека, воздух между слоев был вытеснен при прессовании заготовок. Полученный компактный материал после измельчения использовали как порошок для рентгенографических исследований.

Для исследования микроструктуры использовали сканирующий микроскоп JEM 2010 и рентгеновский дифрактометр с цифровой записью интенсивности отраженных лучей. Анализ ли-

нии 002 проводили при помощи программы “ORIGIN 6.1” с аппроксимацией Гаусса и Лоренца.

**Определение размера мозаичности в направлении параллельно слоям графита.** Определение размера блоков мозаики в базисной плоскости пластинчатых кристалликов графита провели по величине свободного пробега носителей электрического заряда. Для калибровки использовали модельную композицию на основе кокса КНПС. При анализе протекания электрического тока в искусственном графите удобно использовать относительные величины, так как они не зависят от пористости. К ним относится магнетосопротивление, его измерение проводили при 80 и 300 К, при трех взаимно перпендикулярных ориентациях образца в магнитном поле. Суммированием этих трех величин получали полное магнетосопротивление  $\Delta\rho/\rho$ , величина которого в случае цепочечного подключения отдельных структурных элементов в проводящие цепочки соответствует магнетосопротивлению, определенному при направлении магнитного поля в перпендикулярном слоям графита направлении для каждого из звеньев цепочки. Локальные отклонения структурных элементов в проводящих цепочках от направления протекания электрического тока в материале практически не влияют на величину  $\Delta\rho/\rho$ . Схема электрического подключения структурных элементов как звеньев в проводящей цепочке приведена на рис. 4.

Для структурного элемента в двумерном приближении протекание электрического тока определяется величинами проводимости в параллельном  $\sigma_a$  ( $\text{Ом}^{-1} \text{ нм}^{-1}$ ) и перпендикулярном  $\sigma_c$  ( $\text{Ом}^{-1} \text{ нм}^{-1}$ ) слоям графита направлении и геометрией его подключения. К ней относятся следующие параметры:  $h$  – эффективная средняя толщина чешуйки (нм),  $d$  – эффективные средние длина и ширина чешуйки (нм),  $\varepsilon$  – эффективная ширина контактов (нм),  $P_3$  – вероятность подключения чешуйки поликристалла графита по противоположным сторонам оснований, безразмерное произведение  $KS(\varepsilon)$  включает коэффициенты учета текстуры и пористости. Математическое моделирование позволило получить точное аналитическое решение для вычисления удельного электрического сопротивления материала, его температурной зависимости и магнетосопротивления [11, 12]. Для расчета использовали данные для электропроводимости квазимонокристалла графита в параллельном и перпендикулярном слоям направлении.

Обозначение  $l_b$  (нм) далее принято для размера блоков мозаики в параллельном слоям направлении. Здесь символ  $b$  соответствует отношению к блокам мозаики. Для слоистого кристалла графита оси обозначены в плоскости  $a$  и  $b$ , ось  $c$  в пер-

**Таблица 1.** Измеренные величины полного магнетосопротивления  $\Delta\rho/\rho$  для образцов искусственных графитов и вычисленные величины анизотропии  $\nu$ , размера блоков мозаики  $l_b$ 

| № | Вид искусственного графита  | $\Delta\rho/\rho$ , % |       | Математическое моделирование |            | Преобладание контактного электрического сопротивления |               |
|---|-----------------------------|-----------------------|-------|------------------------------|------------|-------------------------------------------------------|---------------|
|   |                             | 80 К                  | 300 К | $\nu$                        | $l_b$ , мк | $l_b$ , 80 К                                          | $l_b$ , 300 К |
| 1 | ГР30, поперек оси структуры | 140                   | 30    | 13.58                        | 2          | 1.465                                                 | 1.9           |
| 2 | ГР30, вдоль оси текстуры    | 150                   | 33    | 17.42                        | 1.31       | 2.12                                                  | —             |
| 3 | ПГ-30                       | 131                   | 29    | 12.66                        | 1.66       | —                                                     | —             |
| 4 | TORO Carbon                 | 85.3                  | 27.24 | 12.36                        | 0.329      | 0.397                                                 | 0.706         |
| 5 | Union Carbide               | 66.9                  | 22.7  | 8.68                         | 0.312      | 0.274                                                 | 0.312         |
| 6 | Tokai Carbon                | 52                    | 20.1  | 7.31                         | 0.212      | 0.2                                                   | 0.223         |
| 7 | TORO Carbon                 | 43.6                  | 17.15 | 5.64                         | 0.221      | 0.165                                                 | 0.159         |
| 8 | КНПС                        | 33                    | 15    | 4.89                         | 0.127      | 0.1263                                                | 0.127         |

пендикулярном плоскости слоев направлении. Эти символы относятся к компонентам тензорных величин, и размеры ОКР параллельно и перпендикулярно текстуре обозначают с этими символами при использовании для измеряемой величины заглавных букв латинского алфавита.

Схема расчета размеров блоков мозаики с использованием математического моделирования была следующая. В [12] на основе цепочечной модели проводимости была выведена формула для размера  $l_b$  блоков мозаики:

$$l_b = \left[ \frac{eH}{m^*v} \left( \Phi \left( \frac{\Delta\rho}{\rho} \times \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. \times \left( 1 + \nu^{-1} P_3 \ln^{-1} \left( \frac{d}{\varepsilon} \right) \sqrt{\eta} \right) + 1 \right)^2 - 1 \right)^{-0.5} - l_p^{-1} \right]^{-1}, \quad (3)$$

где  $e$  — заряд электрона (Кл),  $m^*$  и  $v$  — эффективная масса (кг) и групповая скорость (нм/с) носителей заряда в базисной плоскости,  $H$  — напряженность магнитного поля (Тл),  $\Phi$  — поправочный коэффициент на деформацию линий тока к пятнам контакта и магнетосопротивление поперек слоев графита,  $\Delta\rho/\rho$  — измеряемое полное магнетосопротивление образца,  $\nu$  — анизотропия чешуек,  $P_3$  — доля чешуек, подключенных по противоположным сторонам основания,  $\eta$  — анизотропия чешуек,  $l_p$  — длина свободного пробега (нм) при рассеянии носителей заряда на фононах. Использовались следующие значения для данных величин. Величина  $H$  в экспериментах была равной 1 Тл, соответственно было вычислено  $\frac{eH}{m^*v} = 5.82 \times 10^{-3} \text{ нм}^{-1}$ , поправочный коэффициент  $\Phi$  был подобран равным 0.2 и 0.49 при 80 и

300 К, в качестве подходящей величины было использовано значение  $P_3 \ln^{-1} \left( \frac{d}{\varepsilon} \right) = 0.18$ , было использовано значение  $\eta = 10000$  при  $T = 80 \text{ К}$  и  $\eta = 3500$  при  $T = 300 \text{ К}$ ,  $l_p$  считалось равным 320 и 70 нм при температурах 80 и 300 К соответственно.

Обозначим зависимость  $l_b$  от температуры  $T$  по формуле (3) функцией  $l_b(T)$ . Из уравнения  $l_b(80) = l_b(300)$  находилось неизвестное значение анизотропии  $\nu$ . Подставляя найденную таким образом анизотропию  $\nu$  в (3), были вычислены значения размеров блоков мозаики для различных образцов графита (табл. 1).

Для определения величины  $l_b$  использовали также формулу, полученную для приближения с преобладанием контактного сопротивления в общем удельном электрическом сопротивлении проводящих цепочек [8, 9], в виде

$$l_b = \left[ \frac{eH}{m^*v} \left( \Phi \left( \frac{\Delta\rho}{\rho} + 1 \right)^2 - 1 \right)^{-0.5} - l_p^{-1} \right]^{-1}. \quad (4)$$

В формуле (4) величины поправочных коэффициентов  $\Phi$  определены отдельно и составляют 0.38 и 0.55 соответственно для 80 и 300 К. Их значения отличаются от величины поправочных коэффициентов, использованных при вычислении методом математического моделирования по формуле (3). Для калибровки использовали образцы, вырезанные из графитированных лабораторных заготовок, изготовленных на основе изотропного кокса КНПС. При этом размер блоков мозаики в базисной плоскости приравняли к размеру областей когерентного рассеяния, определенного по уширению пиков линии 110. По вели-

чине  $\Delta\rho/\rho$  для всех образцов вычислены величины  $l_b$  и  $\nu$ , с использованием формулы (3). Отдельно приведены вычисленные с использованием приближения контактного сопротивления величины  $l_b$  для 80 и 300 К.

Приведенные в табл. 1 данные по составу исследуемых материалов можно разделить на две группы. В группе модельных материалов (образцы 1, 2 и 3) у образца 2 самое большое значение  $\Delta\rho/\rho$ , что соответствует протеканию электрического тока параллельно оси текстуры заготовки [13]. У вырезанного в перпендикулярном оси текстуры заготовки направлении образца 1 величина  $\Delta\rho/\rho$  незначительно меньше. Еще немного меньше  $\Delta\rho/\rho$  у образца 3 на основе пирографита. В группе на основе нефтяных коксов наибольшее значение  $\Delta\rho/\rho$  у образца 4 электродного графита из игольчатого кокса. У этого образца  $\Delta\rho/\rho$  значительно, приблизительно в 2 раза меньше, чем у модельных материалов, из которых вырезаны образцы 1 и 3, и дополнительно снижается при переходе от игольчатого кокса, образцы 5, 6 и 7, к изотропному коксу образца 8. У образца 7 с наименьшим  $\Delta\rho/\rho$  оно практически не намного больше, чем у образца 8 на основе кокса КНПС. Уменьшение  $\Delta\rho/\rho$  приводит к снижению вычисленных величин  $l_b$  и  $\nu$ . Следует отметить, что для образца 2 величина  $\Delta\rho/\rho$  в направлении текстуры превышает  $\Delta\rho/\rho$ , определенное для образца 1. Соответственно вычисленные значения  $l_b$  у образца материала 2 превышают величину  $l_b$  образца 1. Различия можно отнести к применению для калибровки поправочных коэффициентов в формуле (4) величины  $\Delta\rho/\rho$ , измеренной у образца 8 на основе изотропного кокса КНПС. Изотропная структура кокса КНПС соответствует разориентации чешуек в направлении протекания электрического тока в образце 1, и менее соответствует для материала 2, когда все чешуйки ориентированы в направлении экструзии при изготовлении заготовок. Также есть различия в результатах вычислений  $\nu$  материалов 1 и 2 (см. табл. 1). Эта величина отдельно определена методом световой микроскопии, она составляет 23 для чешуек графита и 16 для пластинчатых частиц размолотого пирографита. Соответствие этих величин определенным величинам  $\nu$ , вычисленным на основе электрофизических измерений и приведенным в табл. 1, показывает применимость используемых для вычислений формул. Результаты вычисления  $l_b$  при использовании формул на основе преобладания контактного электрического сопротивления по порядку величин соответствуют результатам вычислений на основе физического моделирования. Но численные значения отличаются для этих двух разных видов расчета.

Для образца 2 значения  $l_b$  для температуры 80 К с использованием формулы (4) не получены при используемых поправочных коэффициентах. Также особенно заметно увеличение  $l_b$  для температуры измерения 80 К у образца 5 по величине, относительно измеренной величины при 300 К.

*Определение размеров блоков мозаики в перпендикулярном слое графита направлении.* Толщину стенок сот ТРГ при прямом измерении линейных величин определяют методом утолщения стенок. Для этого измеряют толщину пакетов и число слоев в них (рис. 2), по толщине слоя проводят расчет толщины графитовой пластинки при заданном соотношении объемов ТРГ и кокса утолщения стенок [10]. Полученная величина принята как эталонная при корректировке формулы (1). Общий вид дифрактограммы материала 1 показан на рис. 5 слева. Отдельно на рис. 5 справа показана аппроксимация функцией Гаусса линии 002 при помощи программы “Ориджн”, с выделением двух пиков, что соответствует двум фазам исследуемого композиционного материала. Острый пик линии 002 соответствует графиту ТРГ, сильно размытый пик окисленному пеку. Использование композитного материала позволило получить дифрактограммы на порошках, в частицах которых тонкие графитовые нанопластинки разделены слоями пека, что воспрепятствовало их слипанию. Разделение пиков обеспечило математическую обработку с программным вычислением  $H_{FWHM}$ , результаты для образцов, отобранных от трех различных заготовок, приведены в табл. 2. Отдельно по положению максимума пика 002 определили межплоскостное расстояние, результаты приведены в табл. 3. Аппроксимацию проводили в приближении Гаусса и Лоренца, различие между ними незначительное. Для расчетов по формуле (1) дополнительно используют поправочный коэффициент на форму кристалликов, обычно равный 0.89, что соответствует переходу от сферической формы кристалликов к огранке в форме куба. Для вычислений использовали выполненные программой “Ориджн” аппроксимации Гаусса и Лоренца, различие между ними невелико. При расчете ОКР окисленного пека разброс вычисленных значений увеличен, так как максимум сильно размыт, что влияет на результаты аппроксимации. Вычисленная по формуле (1) усредненная по трем образцам величина ОКР в результате усреднения аппроксимаций Лоренца и Гаусса составляет 29 нм, для окисленного пека ~1 нм. Толщина стенок пузырьков ТРГ, определенная методом утолщения графитовых нанопластинок слоями пека, составляет 5.3 нм [10]. Соответствие измеренной с использованием ПЭМ толщины стенок сот по формуле (1) обеспечивает введение дополнительной поправки, которая увеличивает расчетную величину

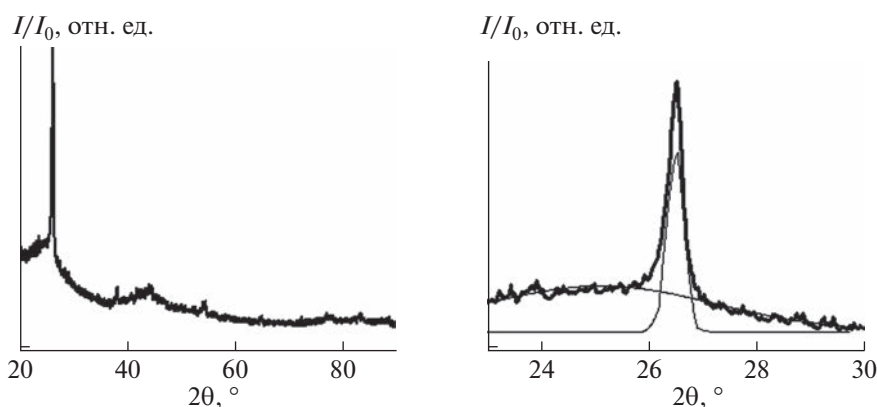


Рис. 5. Дифрактограмма и отдельно двойной пик линии 002 композиции природный графит — связующее.

ОКР в перпендикулярном слоям графита направлении в 5.5 раза. Для этого к поправочному коэффициенту  $A = 0.89$  в формуле (1) нужно добавить множитель  $A_p = 0.18$  как поправку на анизотропию сильно вытянутых нанопластинок — стенок сот ТРГ. Тогда формула (1) преобразуется к виду

$$D = AA_p \lambda / (H_{FWHM} \cos \theta). \quad (5)$$

Поправка  $A_p$ , определенная для стенок сот ТРГ, можно полагать, составляет верхнюю границу для кристалликов графита, так как она определена для случая очень большой анизотропии ОКР. При меньшей анизотропии ОКР  $A_p$  соответственно увеличится и будет в меньшей степени изменять величину, вычисленную по формуле (1). В окисленном пеке межслоевое расстояние относительно межслоевого расстояния в ТРГ увеличено (см. табл. 3). Структура окисленного пека состоит из полиароматических молекул, с учетом поправки молекулы не составляют отдельного слоя. Применительно к результатам определения размеров ОКР в коксах, приведенных в работе [4], учет поправки их снизит, можно полагать, до величин менее одного слоя, так как в сахарном коксе ОКР составляют 2 слоя, а в нефтяном 4 слоя. Соответственно ОКР в перпендикулярном слоям графита направлении можно отнести к фрагментам графитоподобных слоев при сохранении протяженности фрагментов, определенной по формуле (1).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для исследования применимости инструментальных методов использованы модельные материалы и коксы с изотропной и анизотропной структурами. При изготовлении материала на основе природного графита использовался порошок фракции с размерами частиц  $0.16 \pm 0.05$  мм, поэтому в таких частицах возможны дефекты

структуры, проанализировать которые достаточно сложно. Для пирографита после размолла и отжига в печи промышленной графитации кристаллическая структура, можно полагать, менее дефектная. Величина полного магнетосопротивления у материала на основе отожженного пирографита немного меньше, чем у материала на основе природного графита. У образцов на основе природного графита вычисленный размер  $l_b$  превышает определенный для отожженного пирографита, что соответствует большей величине магнетосопротивления. Для материала на основе природного графита  $\Delta\rho/\rho$  у образца 2 превышает определенное у образца 1. Размеры  $l_b$  в перпендикулярном текстуре направлении достигают 2 мк, и эта величина превышает определенную в параллельном текстуре направлении. Результаты вычислений  $l_b$  для модельных композиций по формулам (3) и (4) превышают 1 мк (см. табл. 1). Эти величины соответствуют определенным для отожженного пирографита с использованием измерений теплопроводности (2 мк) и электрофизическим методом (более 1 мк) в работах [6, 7]. Для образцов 1 и 2 вычисленные размеры  $l_b$  в параллельном текстуре направлении оказываются меньше, а  $v$  больше,

Таблица 2. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР), определенные по формуле (1) для фаз ТРГ и окисленного пека с использованием аппроксимации Гаусса и Лоренца

| Номер образца | Размер ОКР для фазы ТРГ, нм |        | Размер ОКР для окисленного пека, нм |        |
|---------------|-----------------------------|--------|-------------------------------------|--------|
|               | Гаусс                       | Лоренц | Гаусс                               | Лоренц |
| 1             | 26.5                        | 26.6   | 1.02                                | 0.66   |
| 2             | 29.3                        | 28.7   | 0.92                                | 0.66   |
| 3             | 33.7                        | 32.9   | 1.0                                 | 0.715  |
| Среднее       | 29.83                       | 29.4   | 0.98                                | 0.68   |

**Таблица 3.** Размер межплоскостного расстояния  $d_{002}$  фаз в материале 1

| Номер образца | $d_{002}$ для фазы ТРГ, нм |        | $d_{002}$ для окисленный пек, нм |        |
|---------------|----------------------------|--------|----------------------------------|--------|
|               | Гаусс                      | Лоренц | Гаусс                            | Лоренц |
| 1             | 0.336                      | 0.336  | 0.369                            | 0.383  |
| 2             | 0.3363                     | 0.3363 | 0.373                            | 0.378  |
| 3             | 0.3368                     | 0.3368 | 0.375                            | 0.381  |

что можно отнести к особенности используемого расчета по формуле (3), с калибровкой по изотропному графиту. Величина  $\nu$  структурных элементов у модельных композиций несколько меньше анизотропии пластинчатых частиц у порошков природного графита и частиц размолотого пирографита, составляющих 23 и 16 соответственно [8]. Возможно, это связано с увеличенным сопротивлением более толстых пластинок пирографита и природного графита в проводящих цепочках.

Для игольчатых коксов, включая образцы 4–7, вычисленные по формуле (3), величины  $l_b$  и  $\nu$  превышают определенные для образца 8 на основе изотропного кокса (табл. 1), что прямо связано особенностью их получения. Также размеры  $l_b$  у нефтяных коксов значительно меньше, чем  $l_b$  для графита в модельных композициях. Но наибольшая из измеренных величина  $\nu$  в игольчатых коксах отличается не сильно от  $\nu$ , определенной для модельных композиций. Этим структурные элементы игольчатых коксов походят на чешуйки природного графита и размолотого пирографита. Можно полагать, сплошные графитовые слои закладываются в процессе получения кокса с образованием трехмерно упорядоченного графита в результате графитации.

Обычно толщину стенок сот ТРГ определяют по результатам измерений общей поверхности, вычисляя присоединенный объем газа при выполнении условия заполнения молекулами газа однослойной кристаллической структуры на поверхности гексагонального графита. Для получения ТРГ в промышленности выпускается интеркалированный серной кислотой чешуйчатый графит. Полученный из него в результате термического удара порошок ТРГ считается эталонным. Определенная для него по адсорбции азота толщина стенок сот составляет 20 нм, или 60 слоев [14]. Можно полагать, что такое завышение толщины стенок сот ТРГ связано с использованием посадочной площадки для одной молекулы газа площадью в три гексагона [15]. Если расстояние между молекулами двумерного кристалла на поверхности базисной плоскости графита увеличить в два раза, то площадь посадочной площадки воз-

растет в 4 раза. Вычисленная при таком увеличении расстояния между молекулами толщина стенок сот ТРГ снизится до 5 нм, т.е. практически до величины, определяемой прямым методом при помощи утолщения стенок сот ТРГ и равной 5.3 нм [10]. Для ТРГ толщина стенок сот составляет нанометры, а длина стенок сот – микроны, поэтому анизометрию ОКР можно считать предельно большой, при этом полученное значение поправочного коэффициента в 5.5 раза является верхней границей. Анизометрия ОКР в процессе графитации нефтяных коксов возрастает от 2 до 3.5 по данным [1]. С учетом поправки оценка анизометрии ОКР соответственно увеличится. В частности, в перпендикулярном слоем направлении, после умножения на поправочный коэффициент верхней оценкой анизометрии ОКР в коксах будет ~10 после коксования и ~18 после графитации. В таких коксах из сильно анизометричных блоков мозаики сформированы анизометричные структурные элементы. Анизометрия структурных элементов в графитированных игольчатых коксах ненамного меньше анизометрии чешуек природного графита и размолотого пирографита. Вычисление этой величины на основе электрофизических измерений позволяет характеризовать микроструктуру текстурированных коксов в численном выражении.

## ВЫВОДЫ

Для инструментальных методов использование природного чешуйчатого явно кристаллического графита и слоистого пирографита обеспечивает их калибровку для учета пластинчатой формы кристаллов графита в искусственном графите. Такие параметры структуры, как анизометрия ОКР, анизометрия структурных элементов и упаковка зерен кокса наполнителя в искусственном графите вместе с размерами блоков мозаики параллельно и перпендикулярно слоям, являются структурными параметрами искусственных графитов и их можно определить с использованием инструментальных методов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Соседов В.П.* Свойства конструкционных материалов на основе углерода (справочник). М.: Металлургия, 1975. 336 с.
2. *Белавин В.В., Окотруб А.В., Булушева Л.Г., Котосонов А.С., Вялых Д.В., Молодцов С.Л.* // ЖЭТФ. 2006. Т. 130. № 4. С. 694. [Journal of Experimental and Theoretical Physics, 2006, vol. 103, no. 4, p. 604. <https://doi.org/10.1134/S1063776106100128>]
3. *Bukalov S.S., Zubavichus Ya.V., Leites L.A., Sorokin A.I., Kotosonov A.S.* // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2014. V. 5. № 1. P. 186.

4. *Franklin R.E.* // Proc. Royal Soc. London. 1951. V. 209. № 1097. P. 196. URL: <http://www.jstor.org/stable/98890>
5. *Mason I.B.* Proceeding of the fourth conference on carbon (Edited by Mrozowski). Oxford: Pergamon Press, 1960. 778 p. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(61\)90228-1](https://doi.org/10.1016/0022-3697(61)90228-1)
6. *Лутков А.И., Волга В.И., Дымов Б.К.* // Заводская лаборатория. 1973. № 10. С. 1201.
7. *Klein C.A.* // J. Appl. phys. 1962. V. 33. № 11. P. 3338. <https://doi.org/10.1063/1.1931167>
8. *Дмитриев А.В.* Научные основы разработки способов снижения удельного электрического сопротивления графитированных электродов: монография. Челябинск: ЧГПУ, 2005. 198 с. URL: [https://www.rfbr.ru/rffi/ru/books/o\\_61515](https://www.rfbr.ru/rffi/ru/books/o_61515)
9. *Дмитриев А.В.* // Изв. вузов. Серия: Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 7. С. 17.
10. *Дмитриев А.В.* // ХТТ. 2013. Т. 47. № 6. С. 54. [Solid Fuel Chemistry, 2013, vol. 47, no. 6, p. 365. <https://doi.org/10.3103/S0361521913060025> <https://doi.org/10.7868/S0023117713060029>
11. *Ершов А.А., Дмитриев А.В., Давлетов Д.Б.* // ХТТ. 2021. № 6. С. 41. [Solid Fuel Chemistry, 2021, vol. 55, no. 6, p. 391. <https://doi.org/10.3103/S0361521921060069> <https://doi.org/10.31857/S0023117721060062>
12. *Дмитриев А.В., Ершов А.А.* // Математическое моделирование. 2020. № 1. С. 100. [Mathematical Models and Computer Simulations, 2020, vol. 12, № 5, p. 740. <https://doi.org/10.1134/S2070048220050051> <https://doi.org/10.20948/mm-2020-01-07>
13. *Soule D.E.* // Phys. Rev. 1958. V. 112. № 3. P. 698. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.112.698>
14. *Chung D.D.L.* // J. Mater. Sci. 2016. V. 51. P. 554. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9284-6>
15. *Celzard A., Mareche J.F., Furdin G.* // Carbon. 2002. V. 40. № 12. P. 2713. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00183-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00183-5)