

Нікітін Ю.О.¹, Черниш І.Г.¹, Запорожець В.В.²¹ Національний технічний університет України НТУУ "КПІ". Київ, Україна.² Національний авіаційний університет. Київ, Україна**ВЛАСТИВОСТІ СТРУКТУРИ І ПРОЦЕС ФОРМУВАННЯ ТЕРМОРОЗШИРЕНОГО ГРАФІТУ НАДНИЗЬКОЇ ЩІЛЬНОСТІ****Анотація**

Представлені дослідження структури і морфології терморозширеного графіту (ТРГ), отриманого при різних технологічних умовах. Природа інтеркалтанту та температура термообробки оказує вплив на структурні і морфологічні властивості часток ТРГ, що впливає на кінетику процесу формування зразків ТРГ. Метод трибо-спектрального аналізу дозволяє управляти процесом формування матеріалів ТРГ.

Abstract

The outcomes of structural and morphological researches of powders exfoliated of graphite (EG) obtained with different technological conditions are represented. The properties of the intercalation compounds and thermal-shock essential influence to structural and morphological properties of powders particles of the exfoliated of graphite and kinetics of the forming process of specimens is established. The tribo-spectral method can to management process of the forming EG-materials.

Класична технологія отримання легковагих матеріалів терморозширеного графіту (ТРГ) включає хімічну обробку природного кристалічного графіту кислотою із додаванням окислювача та швидкісного нагрівання, що приводить до утворення легких частинок циліндричної і листової форми із стільниковою структурою, за рахунок розмішування сполук інтеркалтанту в просторі між кристалографічними площинами графіту та особливого виду деформації плоских вуглецевих шарів після їх швидкісного нагрівання [1, 2, 3]. Порошки ТРГ мають здатність до формування без залучення будь-яких додаткових сполук, що дозволяє виготовляти пресовані зразки та вироби із щільністю: 50–2200 кг/м³ [4].

Для розробки підходів спрямованого управління одержанням формованих зразків і виробів ТРГ мають науковий і практичний інтерес структурні та морфологічні дослідження легковагих матеріалів ТРГ.

Для дослідження використовували природний графіт Завалівського графітового комбінату. Як інтеркалтант використовували: H₂SO₄ (окислювачі

K₂Cr₂O₇ і (NH₄)₂S₂O₈); HClO₄ та H₃PO₄ (окислювач – K₂Cr₂O₇).

Структурні дослідження проводили із використанням методів мікродифракції, рентгенографії, електронно-мікроскопічних та оптико-мікроскопічних досліджень. Впровадження методу рентгенографії відбувалось на установці ДРОН-3М із використанням СоK_α-випромінювання. Впровадження методу мікродифракції відбувалось шляхом сканування електронним пучком поверхні спеціально приготовлених зразків.

Електронно-мікроскопічні дослідження проводили на установці "Tesla" BS-540 із максимальним прискоренням напруги 120 кВ при можливої здатності 0,7 нм. Приготування зразків і аналіз зображення проводили згідно існуючим методикам [5, 6]. Також, були проведені структурні дослідження у колоні мікроскопу при 400°C згідно методу "in situ".

Оптико-мікроскопічні структурні дослідження поверхні пресованих зразків проводили із використанням металографічного мікроскопа "Неофот-2" після електролітичного травлення зразків у 5%-ному розчині ортофосфорної кислоти.

Круглі зразки ТРГ діаметром та висотою 20 мм одержували методом одностороннього пресування порошоків ТРГ одержаних при вільному розширенні в умовах нагріву при температурах 250–1000°C. Дослідження процесу формування проводили на установці 2167-P50 у режимі безперервного навантаження із записом діаграм пресування. Одночасно у процесі формування проводили структурні дослідження поверхні зразків ТРГ із використанням методу деформаційно-спектрального аналізу, реалізація якого здійснювалась за рахунок впровадження в поверхню зразка алмазного індентору і переміщення зразка із постійною швидкістю у режимі пружно-пластичного деформування. У процесі переміщення зразка індентору здійснює вимушені коливання, характер яких обумовлене опором складові структури поверхневого шару матеріалу. Зміна опору фрагментів структури носить ймовірний характер та відповідає миттєвої зміни міцності структури елементів матеріалу. Результатом мікромеханічних досліджень поверхневого шару зразків є отримання

трибо-спектральних характеристик: $S_t = f(F)$, де S_t – спектральна щільність; F – частота примусових коливань індентору. Спектральна щільність S_t такого процесу має максимум при частотах, які відповідають розмірам фрагментів, блоків та інших складових структури матеріалу [7].

Мікромеханічні іспити поверхневого шару зразків ТРГ проводили із використанням приладу "Micro-Gamma" (Україна) при навантаженні індентору – 5 г, а швидкість пластичного деформування відповідно складала – 80 мкм/с.

Дослідження впливу різних видів інтеркаланту: кислот H_2SO_4 ; $HClO_4$; H_3PO_4 та окислювачів $K_2Cr_2O_7$ і $(NH_4)_2S_2O_8$ на структуру показали, що у кожному випадку частки порошку ТРГ мають явно виражену стільникову структуру (рис. 1).

починається із кромки, а потім розповсюджується на центральну частину частинок природного графіту. Це обумовлює механізм процесу інтеркалювання, який починається із адсорбції інтеркаланту на границі розділу графіт – рідина із послідовним переносом інтеркаланту із поверхні у глибину графіту за рахунок процесу дифузії.

Швидкість дифузії характеризує швидкість проходження реакцій і стадій інтеркалювання та здатність інтеркаланту до однорідного розподілу в глибині графіту при його наявності в достатній кількості на поверхні частинок природного графіту. Однорідна концентрація інтеркаланту підвищується до моменту завершення реакцій і процесу інтеркалювання (рис. 2). В той же час, інтеркалант може переміщуватися і перпендику-

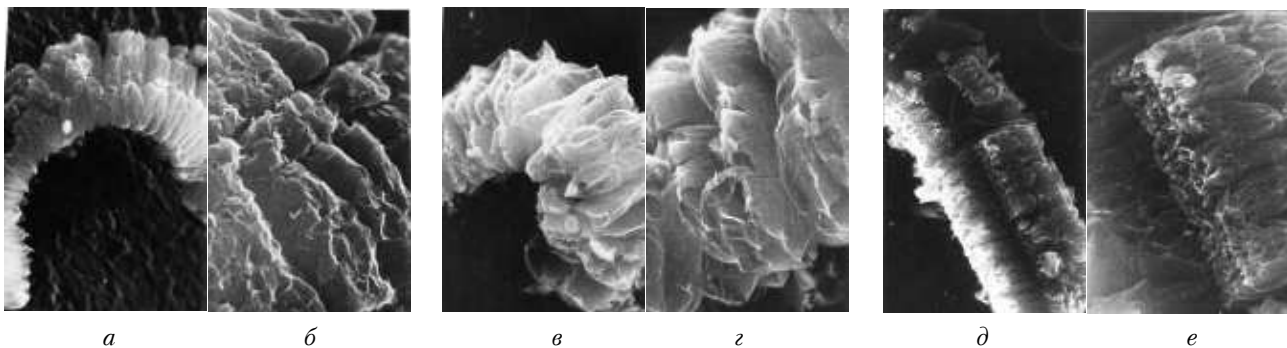


Рис. 1. Вплив виду інтеркаланту на структуру частинок ТРГ: $H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7$ – (а) частинка (x75); (б) фрагмент (x300); $HClO_4$ – (с) частинка (x100), (д) фрагмент (x300); $H_3PO_4 + K_2Cr_2O_7$ – (е) частинка (x100), (е) фрагмент (x300)

Встановлено, що при використанні сірчаної кислоти (H_2SO_4) і соляної кислоти ($HClO_4$) стільникова структура частинок ТРГ має симетричну правильну витягнуту форму збільшених розмірів (рис. 1, а–с) чим частинок ТРГ, які отримані із використанням фосфорної (H_3PO_4) кислоти (рис. 1, д–е).

Структурна різниця частинок порошку отриманих при використанні різних видів інтеркаланту обумовлено тим, що фосфорна кислота (H_3PO_4) створює більш жорсткі умови окислюючого процесу інтеркалювання, що приводить до отримання несиметричної шаруватої структури частинок ТРГ.

Встановлено наявність стадійності процесу інтеркалювання, рис. 2. Початок процесу інтеркалювання

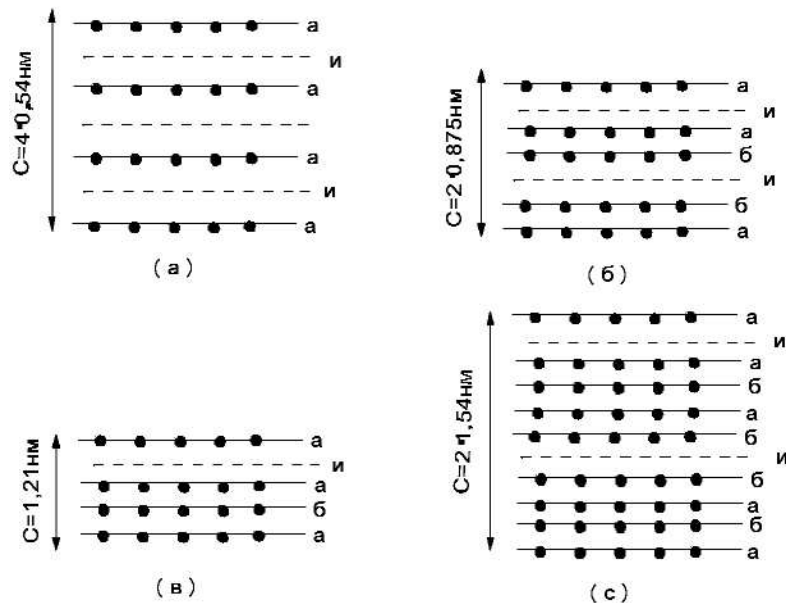


Рис. 2. Стадії процесу інтеркалювання: а – 1; б – 2; в – 3; с – 4

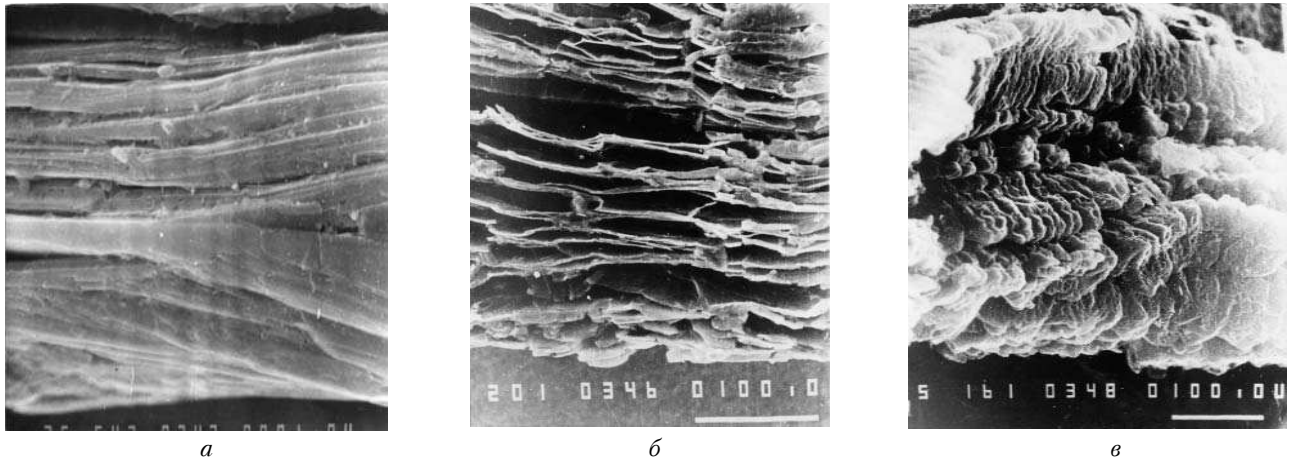


Рис. 3. Ділянка частинки графіту:
a – до інтеркалювання; *б* – після інтеркалювання $H_2SO_4 + (NH_4)_2S_2O_8$; *в* – після термообробки $1000^\circ C$

лярно шарам графіту через дефекти (вакансії і дислокації) [3].

Електронно-мікроскопічні дослідження дозволили встановити, що вихідна шарувата кристалічна структура природного графіту має періодичні впорядковані шаруваті шари структури (рис. 3, *a*). Під впливом процесу інтеркалювання має місце локальний вигин базисних площин матриці природного графіту та збільшення між шаруватої відстані, що обумовлює збільшення структурних сполучень інтеркалтанту та його залишків (рис. 3, *б*). Результати рентенографічних досліджень виявили, що термообробка інтеркальованого графіту при $250^\circ C$ чутливо зменшує інтенсивність дифракційних відображень та приводить до їх перерозподілу.

Так, ширина піків (002), (004), (006) від графітової матриці збільшується і з'являються нові додаткові піки (рис. 4).

Термообробка при $400^\circ C$ посилює контраст світлопольного зображення, що обумовлено структурним станом графітової матриці і впливом структурних неоднорідностей, які посилюють зміну додаткових дифракційних відображень від графітової матриці, та обумовлюють збільшення упорядкованості та невпорядкованості умовних фаз тонких пластинчатих виділень і кристалічних утворень залишкових сполук інтеркалтанту. Форма контурів зображення пов'язано із характером локальної орієнтації вигинів кристалів матриці, що підтверджується лінійно розташованими і сильними по інтенсивності рефlekсами дифракційної картини від центру світлопольного зображення і є свідченням про пружний вигин кристалів матриці (рис. 5).

Аналіз рефlekсів електроннограм іншого зразка показує наявність областей із певним структурним упорядкуванням інтеркалтанту та його залишків у матриці графіту.

Несиметричність їх розташування, а також різна ступень інтенсивності та відсутність строгої періодичності є свідком наявності областей пластинчатих виділень умовних фаз, утворених сполученням інтеркалтанту і його залишками між базисними площинами графіту (рис. 6, *a*, *б*). Термообробка $1000^\circ C$ оказує сильний вплив на структурні перетворення кристалічних фаз і сполук інтеркальованого графіту.

Встановлена повна відсутність піку біля дифракційного відображення (002), а також зникають головні піки від упорядкованих пластинчатих фаз сполук інтеркальованого

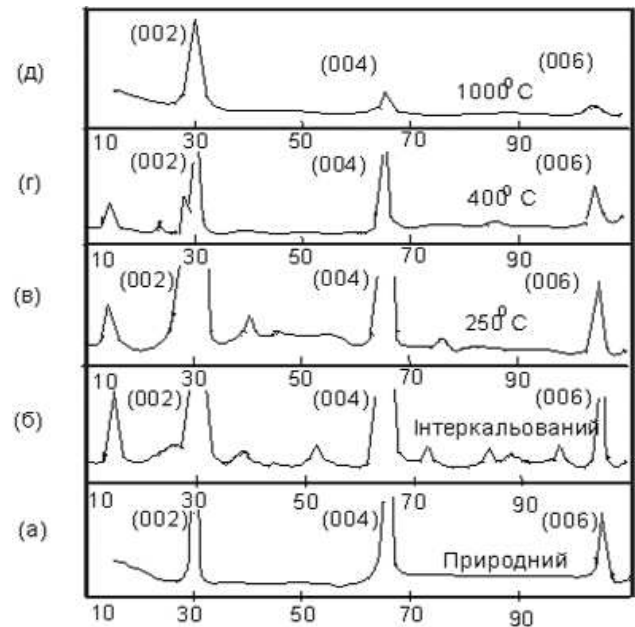


Рис. 4. Рентенографічні дослідження структури графіту:

a – вихідний; *б* – інтеркальований та після термообробки; *в* – $250^\circ C$; *г* – $4000 C$; *д* – $1000^\circ C$

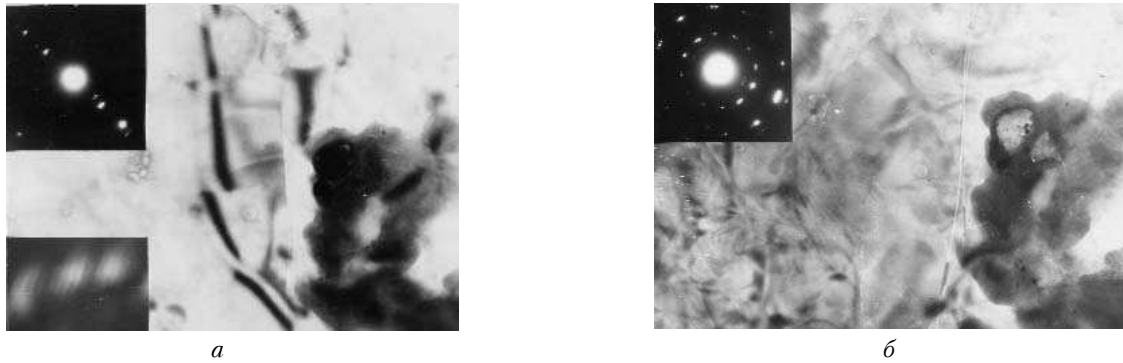


Рис. 5. Дослідження структури згідно методу "in situ" після:
a – інтеркалювання; *б* – нагріву до 400°C

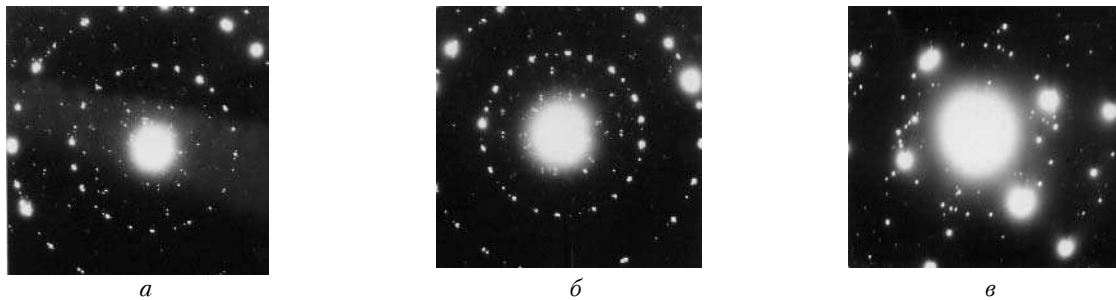


Рис. 6. Мікродифракція структури графіту після:
a – до інтеркалювання $\text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ та нагріву *б* – 400°C; *в* – 1000°C

графіту. Зниження інтенсивності піків (002), (004) і (006) у зв'язку із сильним поглинанням і відсутністю подальшої періодичності рефлексів від матриці обумовлено появою аморфних напливів, які обумовлені збільшенням дисперсною неоднорідності кристалів матриці графіту (рис. 4, д).

Після термообробки при 1000°C впроваджені молекулярні слої інтеркаланта перетворюються в малі по розміру кристалічні утворення, орієнтовані в одному напрямку і розташовані на базисних площинах графіту, як це можна побачити у вигляді темнопольних картин у світлі одного із рефлексів кристалічних утворень (рис. 6, в).

Електронно-мікроскопічні дослідження зміни структури при різних температурах термообробки частинок ТРГ показують наявність неперіодично розташованих рефлексів, які є підтвердженням наявності в структурі тонких пластинчатих виділень фаз, які мають відмінності від графітової матриці, а також наявність невеликих кристалічних утворень – залишків інтеркаланта із яскраво вираженими границями і прояви екстинційних контурів вигину кристалів графітової матриці (рис. 7).

Наявність пластинчатих виділень структурних неоднорідностей при 100°C, можливо, є причиною пружного вигину кристалу, про що засвідчує яскраво виражені рефлекси вздовж певних

напрямків на картині мікродифракції. Области структурних неоднорідностей (ділянки світла) мають протяжний та вигнутий вигляд і можна спостерігати зміну смуг темних та світлих ділянок, що обумовлено наявністю структури, яка має різний ступень стану упорядкування і разупорядкування (рис. 7, а). Термообробка при 250°C приводить до структурних перетворень у вигляді розшарувань, які мають більш упорядковану структуру. При цьому, утворення фаз інтеркаланта зростає (рис. 7, б).

Термообробка при 400°C приводить до динамічного розвитку процесів структурних і фазових перетворень, які відбуваються у всіх областях матеріалу часток ТРГ і характерна наявність найбільшого різноманіття кількості фаз сполук інтеркаланта (рис. 7, в).

Термообробка при 1000°C викликає глибокі структурні перетворення, відбивається суттєва зміна виду дифрактограм. Зменшується півширина ліній графітової матриці, зникають додаткові відображення мало кутової області (рис. 4, д).

Але навіть глибокі структурні зміни не приводить до повної деінтеркаляції і має місце наявність декілька фаз залишків сполук інтеркаланта різної дисперсності. Більш високодисперсна фаза має виражену текстуру матриці графіту, а менш дисперсна фаза зберігається в області із

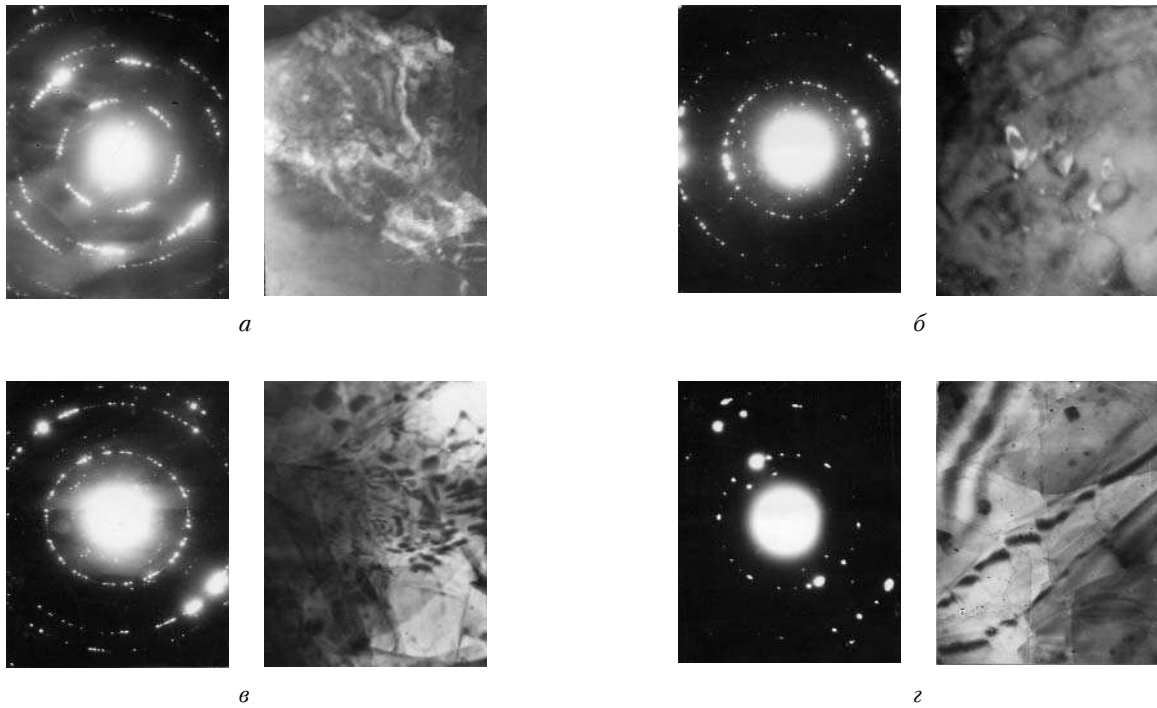


Рис. 7. Электронограммы и соответствующие электроно-микроскопические картины образцов графита после термообработки: а – 100°C, б – 250°C, в – 400°C; г – 1000°C

упорядкованим розподілом залишків інтеркалтанту (рис. 7, г).

В той же час, термообработка при 1000°C приводит до формирования стабильной структуры яка представляє собою гетерогенну систему немеханічного сумішку кристалів графітової матриці та залишків сполук інтеркалтанту, атоми яких утворюють власні гратки в гратках матриці графіту, створюючи, таким чином, елементи нового структурного стану.

Процес формирования ТРГ проходит у декілька стадій і обумовлено складною залежністю щіль-

ності (ρ) формованих зразків від навантаження при пресуванні (P) (рис. 8, а). Характер зміни коефіцієнту анізотропії $K_a = f(P)$ пресованих зразків ТРГ, який визначали як відношення інтенсивності відображення рентгенівських випромінювань площини 002, обмірюваних паралельно і перпендикулярно напрямку навантаження при пресуванні, в залежності від щільності пресованих зразків відповідає стадійному характеру залежності $\rho = f(P)$ (рис. 8, б).

Одночасно у процесі одностороннього формування проводили структурні оптико-мікроскопічні

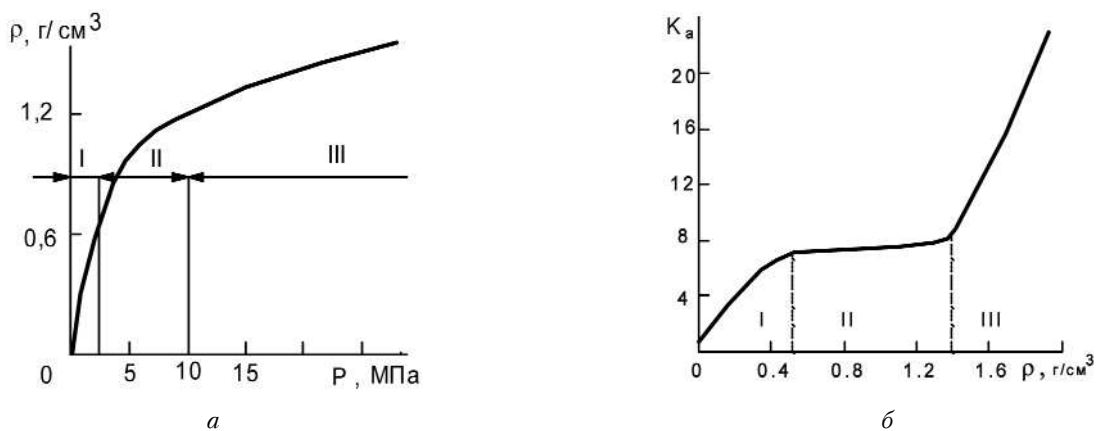


Рис. 8. Формування зразків ТРГ отриманих при термообробці 1000°C: а – діаграма деформування; б – залежність коефіцієнту анізотропії

дослідження та дослідження поверхні зразків ТРГ із використання методу деформаційно-спектрального аналізу, який дозволив встановити не монотонність зміни трибо-спектральних характеристик поверхневого шару зразків ТРГ із підвищенням щільності (рис. 9).

Оптико-мікроскопічні дослідження структури показали, що до початку формування частинки ТРГ стільникової структури не руйнуються розміщуються у прес-формі (рис. 10, а). Початкова стадія процесу формування при щільності 100 кг/м³ характеризується пропорційною

зростаючою залежністю щільності формованих зразків від тиску і зростанням коефіцієнту анізотропії K_a (рис. 8, б), частки ТРГ стільникової структури зближуються, взаємно переміщуються та вибірково по контактним поверхням пластично деформуються, частково мають орієнтацію графітових площин перпендикулярно осі пресування, а частково руйнуються на фоні розвинутої системи дефектів суцільності у вигляді пор (рис. 10, б).

Розподіл спектральної щільності (S_t) по частоті має декілька максимумів: 0–0,2Гц і 2,5–4,0Гц, що відповідає рівню розмірів деформованих часток ТРГ і дефектів суцільності у вигляді пор. Також, рівень спектральної щільності (S_t) і дисперсії (D_t) вказують в поверхневому шарі зразків ТРГ наявність неоднорідної структури (рис. 11).

При зміні щільності зразків ТРГ від 300 кг/м³ до 600 кг/м³, значної структурної перебудови не відбувається, чому є свідомство значного зменшення дисперсії (D_t) і практично постійно значення максимальної спектральної щільності (S_t^{max}). У цьому випадку процес формозміни зразків ТРГ обумовлено ущільнення внутрішніх шарів в умовах однорідно-напружений стан крупних фрагментів часток ТРГ. При тиску пресування відповідаю чого щільності приблизно 600 кг/м³, відбувається втрата опору стиску великих фрагментів часток ТРГ і починається стадія їх пластичного деформування із

послідуочим дробленням, яка закінчується при щільності приблизно 800 кг/м³ і характеризує появу фрагментів структури середніх розмірів у частотному діапазоні 0,4–0,6 Гц (рис. 9).

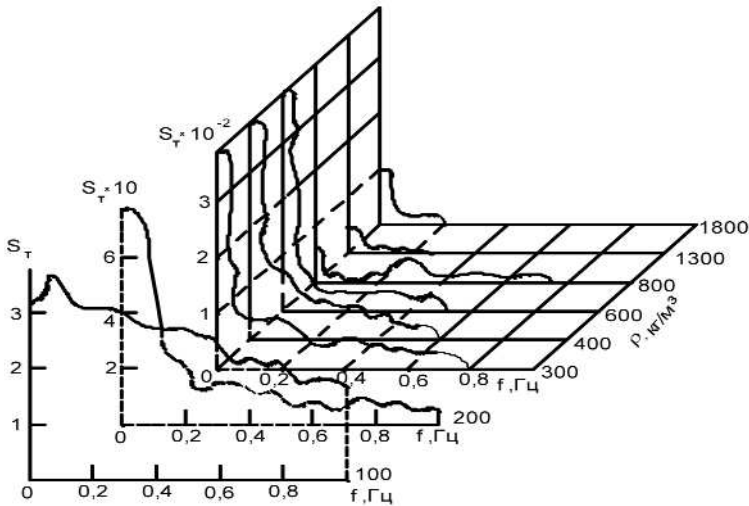


Рис. 9. Трибо-спектральні характеристики поверхні зразків ТРГ у процесі пресування

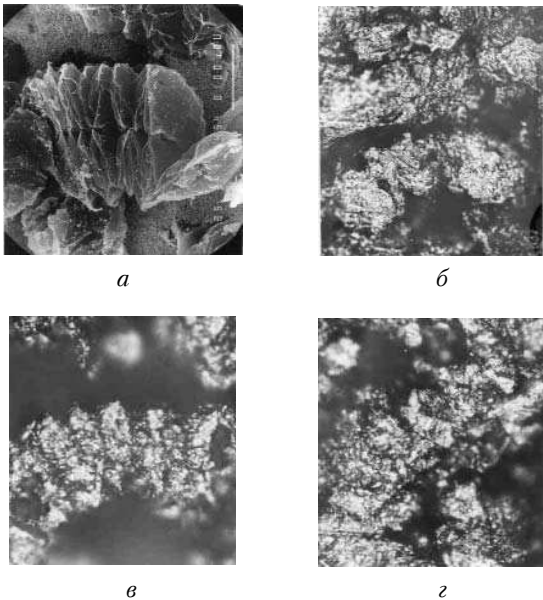


Рис. 10. Структурний стан поверхні зразків ТРГ при пресуванні (збільшення x800): а – частка ТРГ в прес-формі P=0; б – P=0,1; в – 1,0; г – 5,0 МПа

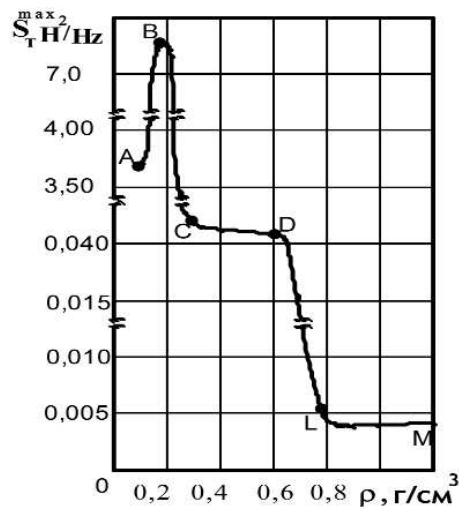


Рис. 11. спектральна щільність у процесі формування зразків ТРГ

На другий стадії пресування (рис. 8, а, ділянка 2) залежність $\rho = f(P)$ має криволінійний вигляд, а коефіцієнту анізотропії K_a практично не змінюється (рис. 8, б), що обумовлено наявністю різних механізмів ущільнення та взаємним переміщенням вже орієнтованих частинок, в наслідок чого, зростання анізотропії закінчується, зменшується пористість, контактні поверхні частинок деформуються, руйнуються, утворюються роздроблені фрагменти, границі початкових частинок стільникової структури розмиваються і коли ця стадія закінчується структура поверхневого шару пресованих зразків ТРГ має однорідні дрібні фрагменти структури, а границі між початковими частинками ТРГ, які можна було бачити на спочатку зникають (рис. 10, в).

Третя стадія процесу пресування (рис. 8, а, ділянка 3) супроводжуються розвитком загального пластичного деформування у всьому об'ємі утворюються фрагменти частинок ТРГ, які зближуються, смикаються та взаємно проникають, утворюється шарувата структура (рис. 10, г), яка

має переважно орієнтацію перпендикулярно напрямку дії зовнішнього навантаження, що приводить до зростання коефіцієнту анізотропії K_a (рис. 9).

Як показав аналіз на цій стадії з'являються фрагменти структури середніх розмірів, які утворюються за рахунок руйнування крупних фрагментів. Значення трибо-спектральних характеристик (S_t) і (D_t) змінюються на порядок. Зниження опору поверхневого шару контактному деформуванню та зменшення розсіювання міцності фрагментів структури на стадії формування відповідній зміні щільності зразків ТРГ від 800 кг/м^3 до 1000 кг/м^3 є свідком утворення однорідної структури. На цій стадії формування процес деформування часток ТРГ охоплює практично весь об'єм матеріалу, складається із фрагментів середнього розміру часток ТРГ (рис. 9).

Аналіз діаграм пресування зразків ТРГ показав, що кінетика процесу формування залежить від рівня температури термообробки. На першому етапі пресування при однаковому тиску щільність зразків ТРГ зменшується із збільшенням температури швидкісної термообробки частинок ТРГ (рис. 12, а).

Але на другому і третьому етапі пресування зразків ТРГ, частки яких отримані при температурах від 500°C до 1000°C , опірність пластичному деформуванню зменшується (рис. 12, б). Як показав аналіз морфології і гранулометричного складу часток ТРГ розмір частинок ТРГ із підвищенням температури термообробки збільшується (рис. 13). А це веде до гальмування процесів взаємного переміщення, деформування та руйнування частинок ТРГ і при однаковому тиску пресування щільність зразків ТРГ збільшується, рис. 12, б).

Таким чином встановлено, що метод мікродифракції дозволяє спостерігати структурні неоднорідності, а після розшифровки проводити якісний аналіз неоднорідного стану структури часток ТРГ. Метод рентгенографії показав неможливість в достатній мірі достовірно встановлювати структурний стан залишкових сполук інтеркаланту, але дозволяє провести якісний контроль стадій інтеркалювання природного графіту.

Головною особливістю рентгенограм є значна зміна уширення дифракційних відображень (002), наявність і відсутність додаткових піків. Термообробка при 400°C приводить до перерозподілу інтенсивності додаткових дифракційних відображень, а також зменшення ширини лінії (002)

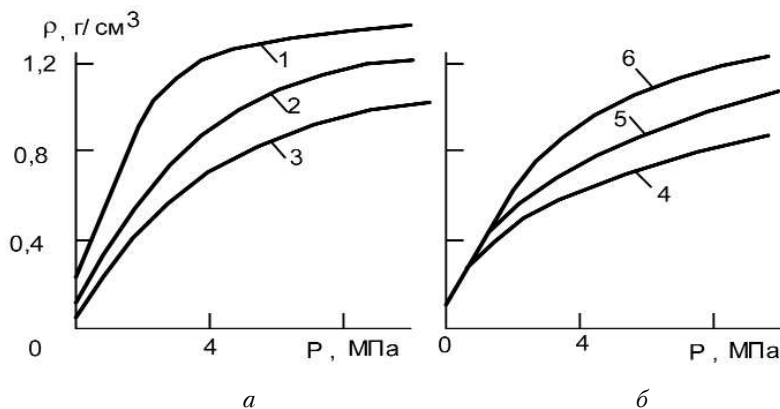


Рис. 12. Діаграми формування зразків ТРГ отриманого при різних температурах термообробки:
1 – 200°C , 2 – 300°C , 3 – 400°C , 4 – 500°C , 5 – 700°C , 6 – 1000°C

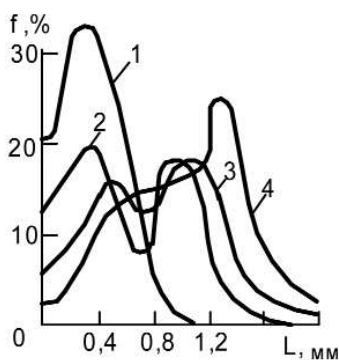


Рис. 13. Розподіл по розмірам частинок ТРГ отриманих при різних температурах:
1 – 200°C , 2 – 500°C , 3 – 700°C , 4 – 1000°C

графітової матриці. Зміна характеру дифрактограм при 1000°C показує, що перебудова структури в основному закінчується, хоча має місце наявність залишків сполук інтеркаланту різної дисперсності.

На всіх стадіях термообробки структурний стан частинок ТРГ представляє собою гетерогенну систему, що включає кристалічні області графіту та області структурних неоднорідностей, які обумовлені розподілом залишків сполук інтеркаланту із різним ступенем упорядкування і дисперсності, а рівень температури визначає кількісне співвідношення між фазовими утвореннями різного характеру.

Структурні дослідження показали, що природа інтеркаланту, температура термообробки оказує суттєвий вплив на структуру частинок ТРГ і їх кінетичну здатність до формування зразків ТРГ.

Метод деформаційно-спектрального аналізу дозволяє швидко дати кількісний аналіз і контролювати структурний стан процесу формування зразків ТРГ, що дозволяє управляти технологічним процесом отримання ТРГ із заздалегідь заданими властивостями.

Автори висловлюють подяку д.т.н. М.П. Газирі за сприяння в проведенні електронно-мікроскопічних досліджень зразків ТРГ.

Література

1. Комарова Т.В., Пузырев Е.В., Пучков С.В. Изменение структуры и свойств природного графита при окислительной и последующей термической обработках. — Труды Московского химико-технологического института, 1986. — № 141. — С. 75–83.
2. Юрковский И.М., Смирнова Т.Ю., Малей Л.С. Структурные особенности расширенного графита //ХТТ, 1986. — № 1. — С. 127–131.
3. Черныш И.Г., Карпов И.И., Приходько Г.П., Шай В.М. Физико-химические свойства графита и его соединений. — Киев: Наукова думка, 1990. — 200 с.
4. Антонов А.Н. Изучение условий формирования порошкообразных материалов без применения полимерных связующих //Химия твердого топлива, 1984. — № 1. — С. 114–117.
5. Одри М. Глоэра Практические методы в электронной микроскопии. — Пер. с англ. Под ред. Верцнера В.Н. — Л.: Машиностроение, 1980. — С. 375.
6. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. — 1973. — С. 584.
7. Запорожец В.В. Динамические характеристики прочности поверхностных слоев и их оценка. // Трение и износ. — Минск: Наука и техника, 1980. — № 4. — С. 6.