

УДК 548.736.182 : 621.74

ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ АКТИВАЦИИ НА ПАРАМЕТРЫ СТРУКТУРЫ ГРАФИТА

© 2014 г. **Л. И. Мамина**, Т. Р. Гильманшина, В. И. Аникина,
В. Н. Баранов, С. И. Лыткина, А. К. Абкарян, С. А. Худоногов

Институт цветных металлов и материаловедения (ИЦМиМ),
Политехнический институт (ПИ) Сибирского федерального университета (СФУ), г. Красноярск

Статья поступила в редакцию 25.11.13 г., доработана 18.03.14 г., подписана в печать 01.04.14 г.

Т. Р. Гильманшина – канд. техн. наук, доцент кафедры литейного производства ИЦМиМ СФУ (660025, г. Красноярск, пр-т Красноярский рабочий, 95). E-mail: gtr1977@mail.ru.

В. Н. Баранов – канд. техн. наук, доцент той же кафедры. E-mail: vnbar79@mail.ru.

Л. И. Мамина – докт. техн. наук, профессор той же кафедры.

В. И. Аникина – канд. техн. наук, доцент кафедры материаловедения, оборудования и технологии термической обработки металлов ИЦМиМ СФУ.

С. И. Лыткина – канд. техн. наук, доцент кафедры материаловедения и технологии обработки материалов ПИ СФУ (660074, г. Красноярск, ул. Ак. Киренского, 26). E-mail: svetka-lisa@mail.ru.

А. К. Абкарян – канд. техн. наук, доцент кафедры машиностроения ПИ СФУ. E-mail: abkaryan_artur@mail.ru.

С. А. Худоногов – ассистент кафедры прикладной механики ПИ СФУ. E-mail: doktor63@yandex.ru.

Исследована структура природных кристаллического и скрытокристаллического графитов из месторождений Красноярского кр. с помощью рентгеноструктурного анализа на дифрактометре D8 Advance («Bruker», Германия). Выявлены изменения типов и параметров кристаллической решетки за счет механоактивации или механосинтеза материала и установлены оптимальные режимы активации графита, при которых они происходят. Рассмотрено влияние времени обработки на параметры структуры обоих видов графитов. Показано, что при оптимальной длительности активации улучшаются их физико-химические свойства за счет изменения типа и параметров решетки и аморфизации кристаллической структуры.

Ключевые слова: скрытокристаллический графит, кристаллический графит, механоактивация, кристаллическая решетка графита.

There was investigated the structure of native crystalline and crypto-crystalline graphite from Krasnoyarsk Krai's deposits with the aid of X-ray analysis on diffractometer «Bruker» D8 ADVANCE. There were revealed alterations of types and parameters of crystal lattice by means of mechanical activation or mechanical synthesis of material, and was established optimal performance of graphite activation by which these alterations occurred. There was considered influence of time activation on parameters of structure of both types graphite. There was demonstrated that at optimal activation time of graphite occurred improving of its physical and chemical properties due to alteration of type and parameters of lattice and amorphization of crystalline lattice.

Key words: crypto-crystalline graphite, crystalline graphite, mechanical activation, crystal lattice of graphite.

ВВЕДЕНИЕ

Углеродистые материалы, применяемые в различных отраслях промышленности, являются широко востребованными. В Красноярском кр. сосредоточены основные запасы России и стран СНГ скрытокристаллического графита, углей и производимых из них материалов. Углеродистые материалы, как и другое минеральное сырье, при использовании в определенных технологических процессах, проходят определенные стадии подготовки: дробление, измельчение, обогащение, классификацию, перемешивание и др. Каждая из них осуществляется на определенном оборудовании, и перевод их на более высокий технологический уровень требует дополнительных материальных, энерго- и трудозатрат.

Наиболее перспективными методами подготовки высококачественных углеродистых материалов являются механоактивация и механосинтез, которые не требуют ввода в технологический процесс дополнительного дорогостоящего оборудования. Применение этих технологий позволяет после дробления все остальные процессы осуществлять в одном агрегате – энергонапряженных мельницах-активаторах-смесителях определенного типа. При этом материал можно наноструктурировать и осуществлять механосинтез различных композиций с высокой степенью их гомогенизации. Режимы механоактивации природных графитов подробно рассмотрены в работах [1–6].

Правильное применение активации позволяет в широких пределах изменять энергетические параметры как на поверхности, так и в объеме

частиц за счет глубоких структурных преобразований, приводящих к усилению или снижению активности различных поверхностных центров, накоплению или уменьшению электростатического заряда, изменению типа кристаллической решетки. Изменение запаса потенциальной энергии активируемого вещества обусловлено ее накоплением вследствие увеличения свободной поверхности, а также аккумуляцией энергии в кристаллической решетке с одновременным ее расходованием на тепловые, световые и звуковые излучения и экзоэлектронную эмиссию.

Проведение подобных исследований позволит составить достаточно полный перечень физико-химических изменений минерального вещества при активации, таких, например, как его переход в новую модификацию, аморфизация, изменение структуры и координационного числа атомов в кристаллах и т. д. [7]. При этом параметры механоактивации необходимо тщательно контролировать, так как они оказывают большое влияние на процесс измельчения частиц и изменение их кристаллической структуры.

Целью данной работы было изучение влияния времени активации на параметры структуры природного графита различного кристаллохимического строения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследований были выбраны природные кристаллический и скрытокристаллический графиты (КГ и СКГ соответственно).

Кристаллический графит ГЛ-1 Завальевского месторождения состоит из овальных пластинок, имеющих максимальный диаметр 1,5 мм, и мелких частиц (около 10 %) более сложной и удлиненной формы. Его особенностью является наличие сростков с примесями, например с кальцитами – прозрачными, неправильной формы и размером единичных зерен до 0,5 мм.

Графит Курейского месторождений относится к высокозольному скрытокристаллическому типу. Основным его минералом является графит с включениями нерудных минералов (кварца, полевых шпатов, кальцита, хлорита), а также сульфидов и углистых веществ. Содержание кальцита и кварца колеблется в пределах от 5 до 50 % [8, 9].

Активацию образцов КГ и СКГ осуществляли в планетарно-центробежной мельнице АГО-2 в рациональных режимах, определенных в работах [6, 9].

Изменения параметров решетки в зависимости от времени активации графитов оценивали по интенсивности и ширине характерных пиков на рентгенограммах, снятых на приборе D8 Advance («Bruker», Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Сравнение положения, интенсивности и уширения характерных пиков на рентгенограммах (рис. 1) природных кристаллического и скрытокристаллического графитов показало, что они для обоих образцов находятся на одних и тех же углах, но имеют разную интенсивность и уширение. Это свидетельствует о том, что для этих материалов характерен один тип сингонии – гексагональный, пространственная группа $P6_3/mmc$, что хорошо согласуется с литературными данными [10–15]. Однако интенсивность пика КГ зна-

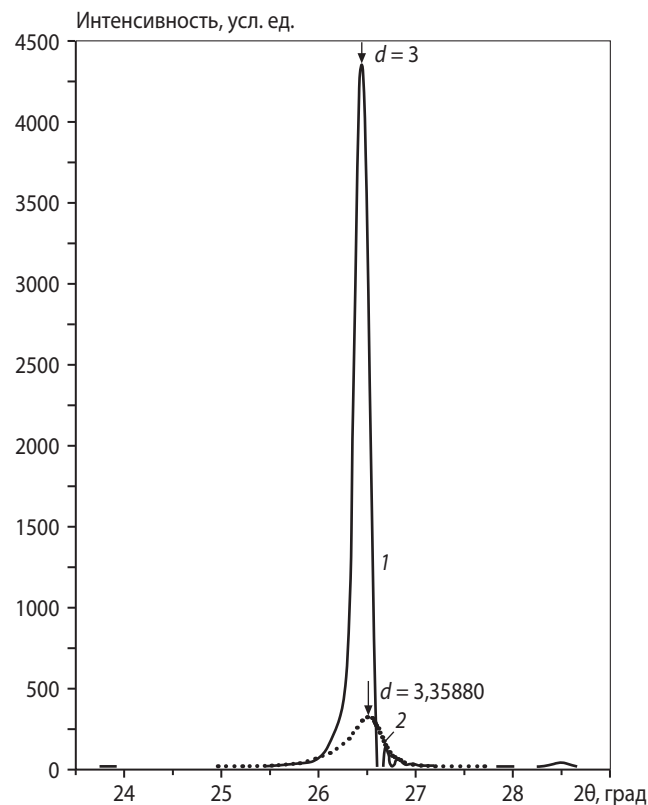


Рис. 1. Характерные пики природных кристаллического (1) и скрытокристаллического (2) графитов

чительно выше, чем СКГ, что свидетельствует о высокой степени кристалличности первого. Значительные различия в высоте и положении характерных пиков свидетельствуют о том, что КГ по своей структуре ближе к монокристаллическому, а СКГ представляет собой полиматериал с высокой степенью разупорядоченности кристаллов.

Влияние времени активации на изменение интенсивности характерного пика СКГ показано на рис. 2.

Результаты наших исследований показали, что в процессе активации для графитов обоих типов наблюдается уменьшение интенсивности пика, что говорит об разупорядоченности частиц относительно друг друга, а также его смещение, свидетельствующее о незначительном изменении межплоскостного расстояния (табл. 1).

Как видно из табл. 2, для обоих исследуемых образцов характерна сингония $P6_3/mmc$, максимальные пики для которой зафиксированы от плоскости $\{002\}$.

В работе [16] показано, что в структуре графита на параметр решетки (c) ячейки приходятся два оригинальных слоя, каждый из которых построен

из правильных шестиугольников с атомами углерода в их вершинах (рис. 3, а). Их наличие указывает на примитивную (P) ячейку Браве. При этом соседние слои одинаковой конфигурации повернуты относительно друг друга на 60° (см. рис. 3, б).

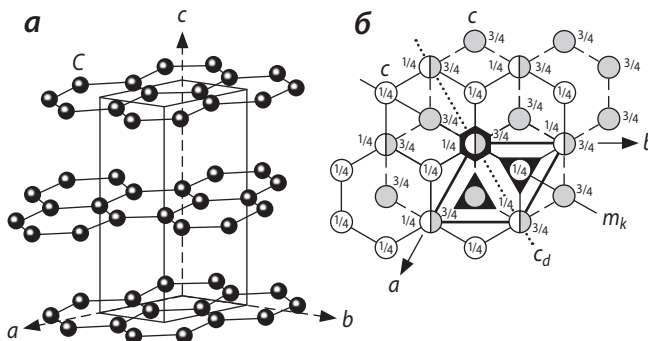


Рис. 3. Кристаллическая структура природного графита ($P6_3/mmc$)

а – общий вид структуры; б – план структуры в проекции на плоскость $\{0001\}$ с нанесенными элементами симметрии

Таблица 1. Рентгеноструктурные параметры образцов графита

Время активации, мин	Межплоскостное расстояние, Å	Положение пика, град	Интенсивность, усл. ед.
Скрытокристаллический графит			
0	3,36171	26,589	2177
10	3,36149	26,390	1275
20	3,36423	26,473	441
30	3,36373	26,625	746
Кристаллический графит			
0	3,36765	26,445	43668
10	3,35095	26,579	42648
20	3,36326	26,480	9814
30	3,35901	26,514	12190

Таблица 2. Параметры структуры образцов графита

Время активации, мин	Тип сингонии	Параметры решетки, Å		Количество атомов в эл. ячейке	Объем $\times 10^{24}$, см ³
		<i>a</i>	<i>c</i>		
Скрытокристаллический графит					
0	<i>P</i> 6 ₃ / <i>mmc</i>	2,46400	6,73600	4	35,42
10	<i>P</i> 6 ₃ / <i>mc</i>	2,45600	20,0880	12	104,94
20	<i>P</i> 3	1,45600	16,7400	10	87,45
30					
Кристаллический графит					
0	<i>P</i> 6 ₃ / <i>mmc</i>	2,46400	6,73600	4	35,42
10	<i>P</i> 6 ₃ / <i>mc</i>	2,46400	6,70400	4	35,13
20					
30					

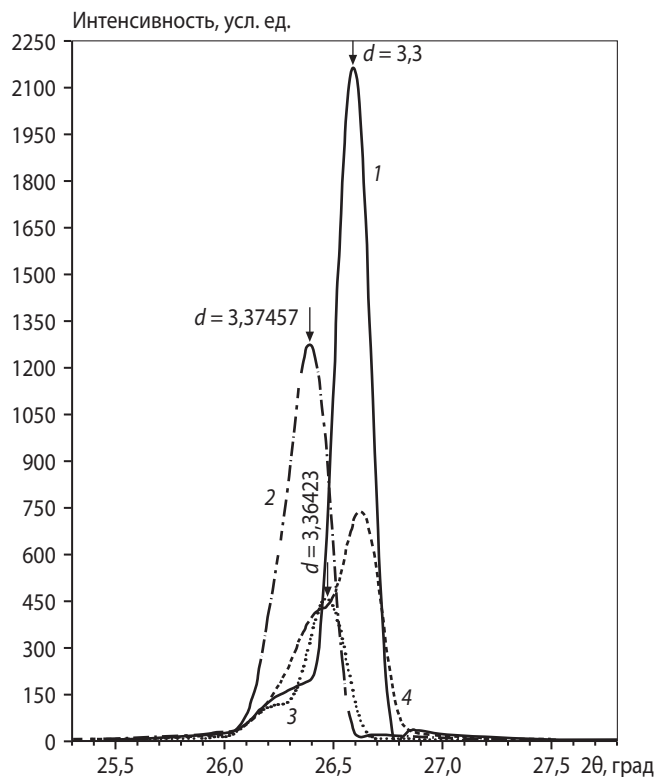


Рис. 2. Характерные пики природного скрытокристаллического графита в исходном состоянии (1) и активированного в течение 10 (2), 20 (3) и 30 (4) мин

Атомы углерода лежат не только в зеркальных плоскостях симметрии m_z , но и на вертикальных осях 3-го порядка (3_z). Причем одна их часть локализована на самостоятельных осях 3_z , а другая – на осях 3, входящих в качестве подгруппы в оси 6_z . Атомы углерода занимают две правильные системы точек с одинаковой симметрией:

$$C_I - (b)\bar{6}m_2: 00\frac{1}{4}, 00\frac{3}{4},$$

$$C_{II} - (d)\bar{6}m_2: \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{3}{4}, \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{4}.$$

Присутствие винтовых осей 6_z объясняется пересечением координатных плоскостей m_k с апофемальными плоскостями скользящего отражения c_d , расположенных под углом 30° .

В решетке образуются два типа пустот – тетраэдрические и октаэдрические, которые могут быть заняты более мелкими атомами, как правило катионами. При этом тетраэдрические пустоты соединяются друг с другом поочередно через общую грань тетраэдров и через общую их вершину (рис. 4). Октаэдрические же пустоты, соединяясь через общие грани соседних октаэдров, образуют колонки, вытянутые в том же направлении.

Центры тяжести октаэдрических пустот совпадают с центрами инверсии $\bar{1}$, расположенными на осях 6_z . Их симметрия описывается точечной группой $\bar{3}m$, а положение – координатами 000 и $00\frac{1}{2}$. Центры тяжести тетраэдрических пустот располагаются на осях 3-го порядка в позициях с координатами $\frac{1}{3}\frac{2}{3}\pm z$ и $\frac{2}{3}\frac{1}{3}(\frac{1}{2}\pm z)$ и по высоте (т. е.

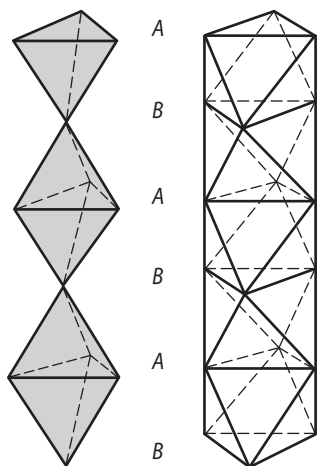


Рис. 4. Схема расположения тетраэдрических и октаэдрических пустот вдоль осей 3-го порядка в гексагональной плотнейшей упаковке

вдоль координатного направления Z), а их симметрия описывается точечной группой $3m$ с одной степенью свободы вдоль оси Z .

Поскольку по обе стороны каждого плотно упакованного слоя находятся одинаковые слои (третий слой повторяет первый), в двухслойной плотнейшей упаковке октаэдрические пустоты располагаются над/под октаэдрическими, а тетраэдрические – над тетраэдрическими. Наличие зеркальной плоскости m_z , проходящей через каждый плотноупакованный слой, делает пустоты из соседних слоев энантиоморфными.

В ходе механоактивации скрытокристаллического графита атомы углерода смещаются в тетраэдрические пустоты. При этом сохраняется общая подгруппа с вертикальными элементами симметрии: $P6_3/mmc \rightarrow P\bar{6}_3mc$. Отметим, что максимальные пики от плоскости $P\bar{6}_3mc$ наблюдались от плоскости $\{006\}$.

Дальнейшее увеличение времени активации приводило к тому, что нарушалось взаимодействие между координатной (m_k) и апофемальной (c_d) плоскостями, расположенными под углом 30° одна к другой. В результате этого разрушается вертикальная ось 6_z ($\underbrace{m_k \cdot c_d}_{30^\circ} = 6_z$), совпадающая с лини-

ей их пересечения, что ведет к прекращению существования винтовой оси 2_1 ($\underbrace{m_k \cdot m_k}_{60^\circ} = 3$) и образо-

ванию тригональной сингонии (рис. 5): $P\bar{6}_3mc \rightarrow P3$. При этом максимальные пики от плоскости $P3$ наблюдались от плоскости $\{005\}$. На рис. 5 указано отражение от плоскости $\{005\}$ на $\{0001\}$.

При механоактивации кристаллического графита с решеткой $P6_3/mmc$ параметр c изменяется за счет послойного смещения атомов углерода в октаэдрические пустоты: $P6_3/mmc - m_z \rightarrow P\bar{6}_3mc$.

Максимальные пики для обеих сингоний ($P6_3/mmc$ и $P\bar{6}_3mc$) наблюдали от плоскости $\{002\}$. При этом пропадает горизонтальная зеркальная плоскость m_z , а следовательно, и центры инверсии ($\underbrace{2_1 \cdot m_z}_{90^\circ} = \bar{1}$) на высоте $\frac{1}{4}\vec{T}_z$. Эти центры образу-



Рис. 5. План структуры $P3$ в проекции на плоскость $\{0001\}$

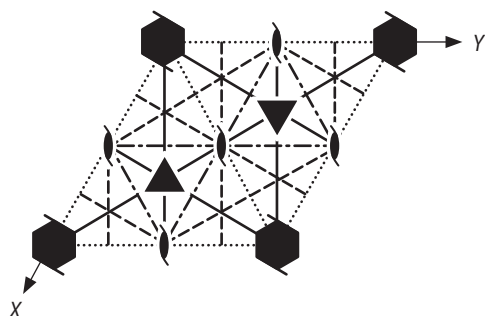


Рис. 6. План структуры пространственной группы $R6_3/mc$ в проекции на плоскость $\{0001\}$

ются в результате взаимодействия плоскости m_z с осями: вертикальными 2_1 и горизонтальными 2 -го порядка. В свою очередь, указанные оси возникают при взаимодействии вертикальных плоскостей m_z и плоскостей m_k и c_d ($m_z \cdot m_k = 2_{\text{гориз}}$ на высоте 0 и $m_z \cdot c_d = 1/4 \vec{T}_z$) (рис. 6).

Проведенные исследования показали, что наибольшее уменьшение интенсивности и ширины характерных для графитов различного кристаллохимического строения пиков на рентгенограммах, а следовательно, и изменение параметров и типа кристаллической решетки, свидетельствующие об изменении энергетического состояния кристаллической структуры, происходят после 20 мин активации. Дальнейшее увеличение времени обработки не влечет за собой ни изменения параметров структуры (у кристаллического графита), ни нарушения слоев в решетке (у скрытокристаллического), что позволяет считать, что выбранное время активации (20 мин) для данного материала можно считать оптимальным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе установлено, что при механоактивации графита за счет послойного смещения атомов углерода наблюдается изменение сингонии и параметров решетки. У скрытокристаллического графита сингония меняется следующим образом: $R6_3/mc \rightarrow R\bar{6}_3/mc \rightarrow P_3$ через 20 и 30 мин активации, а у кристаллического, соответственно, – $R6_3/mc \rightarrow R6_3/mc$ через 20 мин.

Это особенно важно учитывать при использовании графитов в качестве модификаторов металлов и сплавов (например, бронзы), где прин-

цип структурного соответствия играет важнейшую роль, так как уменьшение разницы в параметрах решетки графита и модифицируемого металла дает возможность повысить эффективность модифицирования последнего и получить нужную структуру и высокие механические свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dmitriev A. V. // Solid Fuel Chem. 2010. Vol. 44, № 1. P. 36.
2. Shie J.-R. // Mater. Manufactur. Proces. 2006. Vol. 21, № 8. P. 838.
3. Sreejith P. S.; Ngoi B. K. A. // J. Mater. Proces. Technol. 2000. Vol. 101, № 1. P. 287.
4. Crespo E., Luque F. J., Barrenechea J. F., Rodas M. // Mineral. Magazine. 2006. Vol. 70, № 6. P. 697.
5. Квасков А. П. // Тр. VIII Междунар. конгр. по обогащению полезных ископаемых (г. Ленинград, 1968 г.). Л., 1968. С. 106.
6. Мамина Л. И. Теоретические основы механоактивации формовочных материалов и разработка ресурсосберегающих технологических материалов процессов в литейном производстве: Дис. ... докт. техн. наук. Красноярск: КИЦМ, 1989.
7. Болдырев В. В., Аввакумов Е. Г. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимической технологии. Новосибирск: СО РАН, 2009.
8. Гильманишина Т. Р. Разработка способов повышения качества литейного графита отдельными и комплексными методами активации: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Красноярск: ГУЦМиЗ, 2004.
9. Баранов В. Н. Активация графита различного кристаллохимического строения для огнеупорных изделий и красок в литейном производстве: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Красноярск: ГУЦМиЗ, 2005.
10. Курдюмов А. В., Малоголовец В. Г., Новиков Н. В. Полиморфные модификации углерода и нитрида бора. М.: Металлургия, 1994.
11. Уббелюде А. В. Графит и его кристаллические соединения. М.: Мир, 1965.
12. Реми Г. Курс неорганической химии. В 2 т. М.: Мир, 1972. Т. 1.
13. Веселовский В. С. Угольные и графитные конструкционные материалы. М.: Наука, 1966.
14. Соседова В. П. Свойства конструкционных материалов на основе углерода. М.: Металлургия, 1975.
15. Костиков В. И., Шипков Н. И., Калашиников Я. А. и др. Графитизация и алмазообразование. М.: Машиностроение, 1991.
16. Егоров-Тисменко Ю. Н. Кристаллография и кристаллохимия / Под ред. В. С. Урусова. М.: КДУ, 2005.