

DOI: 10.6060/ivkkt.20226503.6468

УДК: 546.26:543.442.3

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ

В.А. Тюменцев, А.Г. Фазлитдинова

Василий Александрович Тюменцев (ORCID 0000-0002-9955-6839)*, Альфия Габдиловна Фазлитдинова (ORCID 0000-0002-8987-8594)

Кафедра физики конденсированного состояния, Челябинский государственный университет, ул. Братьев Кашириных, 129, Челябинск, Российская Федерация, 454001

E-mail: tyum@csu.ru *, fazlitdinovaag@mail.ru

Методом рентгеноструктурного анализа изучено изменение структуры углеродного материала на различных этапах графитации. Объектами исследования были образцы, изготовленные из смеси нефтяного кокса (содержание серы 1,3 масс.%) и 25% пека, а также малосернистый (содержание серы < 0,3 масс.%) нефтяной кокс. Образцы из высокосернистого кокса и пека прессовали в виде цилиндров и карбонизировали при 900 °С. Часть образцов углеродного материала на высокосернистом коксе содержала Fe₂O₃ в количестве 0,75 масс.%. Показано, что профили дифракционных максимумов 002 образцов малосернистого и высокосернистого углеродного материала, прошедших высокотемпературную термообработку, не симметричны. Это может быть обусловлено одновременным присутствием метастабильных углеродных фаз, отличающихся значением межслоевого расстояния. Анализ профиля таких асимметричных дифракционных максимумов с помощью программы Origin позволяет получить новые данные о тонкой структуре материала. Показано, что углеродный материал, прошедший термообработку в интервале 1200 – 2800 °С, гетерогенен. Состав метастабильных углеродных фаз определяется температурой обработки и наличием добавки оксида железа. Формирование областей когерентного рассеяния метастабильных фаз с меньшим межплоскостным расстоянием и увеличение их количества обуславливает постепенное смещение экспериментально наблюдаемого дифракционного максимума 002 в сторону увеличения угла дифракции. Процесс графитации углеродного материала, по-видимому, развивается через ряд метастабильных состояний. В образцах, изготовленных на коксе, содержащем серу в количестве 1,3 масс.%, после термообработки в интервале температуры десульфуризации регистрируется фаза с межслоевым расстоянием $d_{002} \sim 0,336$ нм. Введение добавки оксида железа существенно ингибирует процесс такого локального стимулирования графитации при достаточно низких температурах.

Ключевые слова: кокс, графитация, область когерентного рассеяния, рентгеноструктурный анализ

Для цитирования:

Тюменцев В.А., Фазлитдинова А.Г. Фазовые превращения углеродного материала в процессе высокотемпературной обработки. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 3. С. 6–13

For citation:

Tyumentsev V.A., Fazlitdinova A.G. Phase transformations of carbon material during high-temperature treatment. *Chem-ChemTech [Изв. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 3. P. 6–13

PHASE TRANSFORMATIONS OF CARBON MATERIAL DURING HIGH-TEMPERATURE TREATMENT

V.A. Tyumentsev, A.G. Fazlitdinova

Vasilii A. Tyumentsev (ORCID 0000-0002-9955-6839)*, Alfiya G. Fazlitdinova (ORCID 0000-0002-8987-8594)
Department of Condensed Matter Physics, Chelyabinsk State University, Brat'ev Kashirinykh st., 129,
Chelyabinsk, 454001, Russia
E-mail: tyum@csu.ru *, fazlitdinovaag@mail.ru

The change in the structure of a carbon material at various stages of graphitization has been studied by the method of X-ray diffraction analysis. The objects of study were samples made from a mixture of petroleum coke (sulfur content 1.3 wt.%) and 25% pitch, as well as low-sulfur (sulfur content less than 0.3 wt.%) petroleum coke. Samples of high-sulfur coke and pitch were pressed into cylinders and carbonized at 900 °C. Some of the samples of carbon material on high-sulfur coke contained Fe₂O₃ in an amount of 0.75 wt%. It is shown that the profiles of the (002) diffraction peaks of the samples of low-sulfur and high-sulfur carbon materials that have undergone high-temperature heat treatment are not symmetric. This may be due to the simultaneous presence of metastable carbon phases differing in the value of the interlayer distance. An analysis of the profile of such asymmetric diffraction peaks using the Origin software provides new data on the fine structure of the material. It is shown that a carbon material that has undergone heat treatment in the range 1200–2800 °C is heterogeneous. The composition of metastable carbon phases is determined by the processing temperature and the presence of an addition of iron oxide. The formation of coherent scattering regions of metastable phases with a smaller interlayer distance and an increase in their number causes a gradual shift of the experimentally observed (002) diffraction peak towards an increase in the diffraction angle. The process of graphitization of a carbon material seems to develop through a series of metastable states. In samples made on coke containing sulfur in an amount of 1.3 wt%, after heat treatment in the desulfurization temperature range, a phase with an interlayer distance $d_{002} \sim 0.336$ nm is recorded. The introduction of an iron oxide additive significantly inhibits the process of such local stimulation of graphitization at sufficiently low temperatures.

Key words: coke, graphitization, coherent scattering region, X-ray structural analysis

ВВЕДЕНИЕ

Эксплуатационные свойства графитированных углеродных материалов, углеродных волокон и углерод-углеродных композитов во многом определяются кристаллической структурой, формирующейся в процессе получения [1-9]. Для диагностики структуры углеродных материалов на различных этапах получения широко применяют методы рентгеноструктурного анализа, которые позволяют определять степень графитации, дисперсный и фазовый состав, параметры текстуры [7, 9-12]. В частности, по данным рентгеноструктурных исследований (например, в [2, 6]) сделан вывод о достаточно плавном уменьшении межслоевого расстояния и увеличении средних размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) при повышении температуры графитации. Вместе с тем в ряде исследований отмечена возможность ступенчатого изменения межслоевого расстояния в процессе

термообработки, нейтронного облучения или длительного механического диспергирования [7, 13-15]. Так на зависимостях d_{002} от условий обработки в работе [14] наблюдали плато при значениях, равных 3,36, 3,37, 3,40, 3,425 и 3,44 Å. В работе [15] обнаружены плато при $d_{002} \sim 3,38, 3,40, 3,425, 3,44$ и 3,55/3,68 Å. Авторы этих работ полагают, что в углеродных материалах могут формироваться метастабильные состояния, отличающиеся значением d_{002} . Формирование таких метастабильных состояний обуславливает появление асимметрии дифракционных максимумов 002 и 004. Исследование тонкой структуры материала углеродных волокон (УВ), полученных при различных условиях, выполнено в [16-20]. Показано, что асимметрия дифракционных максимумов зависит от условий получения УВ. Авторы разложили асимметричные максимумы 002, 004 и 006 на минимальное число симметричных, описываемых функцией Гаусса

или Войта. Вычисленные значения межслоевых расстояний компонент разложения достаточно хорошо совпадают с данными, опубликованными в [14, 15]. Приведенные литературные данные указывают на возможность формирования гетерогенной структуры в процессе высокотемпературной обработки углеродных материалов. В данной работе методом рентгеноструктурного анализа изучено изменение тонкой структуры графитирующихся углеродных материалов по мере повышения температуры высокотемпературной обработки.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Структурные исследования выполнены с помощью дифрактометра D8 ADVANCE (фильтрованное $\text{Cu}_{K\alpha}$ – излучение). Объектами исследования были образцы малосернистого нефтяного кокса (содержание серы < 0,3 масс.%), а также образцы, изготовленные из смеси нефтяного кокса (содержание серы 1,3 масс.%) и 25% пека. Для исследования влияния добавки железа на процесс графитации, к порошку кокса добавляли дисперсный Fe_2O_3 в количестве 0,75 масс.%. Смесь высокосернистого кокса и пека прессовали в виде цилиндров диаметром 2 и высотой ~5 см, затем карбонизировали при 900 °С в течение 3 ч. Высокотемпературную обработку образцов после карбонизации и малосернистого кокса, помещенного в графитовые тигли, в интервале 1200-2800 °С проводили в течение 3 ч в лабораторной печи, скорость подъема температуры до заданной 300 °С/ч, охлаждение с печью. Для рентгеноструктурных исследований из средней части цилиндрических образцов вырезали диски высотой ~10 мм. В процессе рентгеноструктурных исследований образцы вращали в горизонтальной плоскости со скоростью 15 об/мин. Полученные асимметричные максимумы 002 ОКР углеродных материалов разлагали с помощью программы Origin на минимальное количество компонент, профиль которых описывается функцией Войта. Количество компонент определяли совпадением профиля суммарного максимума компонент с экспериментально полученным максимумом (коэффициент детерминации R^2 находится в пределах 0,9963÷0,9998). Межплоскостное расстояние d_{002} и средние размеры L_{002} ОКР выделенных компонент вычисляли по центру тяжести и интегральной ширине максимумов (в уравнении Шеррера константу k принимали равной единице).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Профили дифракционных максимумов 002 образцов малосернистого и высокосернистого углеродного материала, прошедших высокотемпературную термообработку, не симметричные (рис.1-3).

Это может быть обусловлено одновременным присутствием метастабильных углеродных фаз, отличающихся значением межслоевого расстояния. Как было отмечено выше, в углеродном материале могут реализоваться до шести метастабильных состояний, которым соответствуют следующие межслоевые расстояния: $d^1_{002} \sim 0,335$, $d^2_{002} \sim 0,337$, $d^3_{002} \sim 0,340$, $d^4_{002} \sim 0,3425$, $d^5_{002} \sim 0,3440$ и $d^6_{002} \sim 0,355/0,368$ нм. Обозначим эти состояния $K_1, K_2, \dots K_6$.

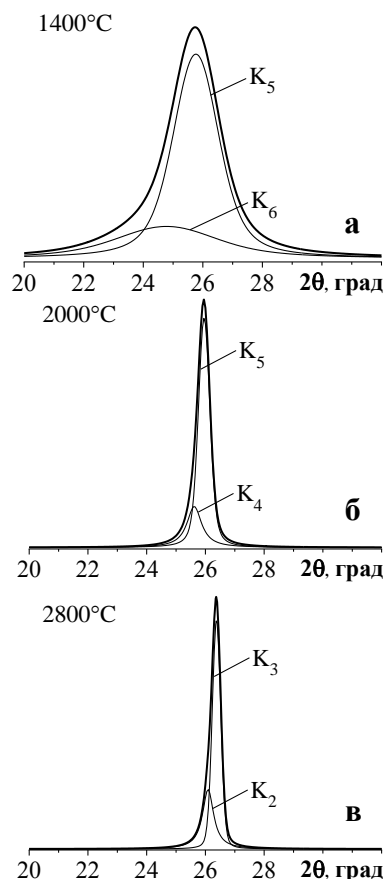


Рис. 1. Профили дифракционных максимумов 002 образцов малосернистого кокса, прошедших термообработку при 1400 (а), 2000 (б) и 2800 °С (в)

Fig. 1. Profiles of (002) diffraction peaks of low-sulfur coke samples heat treated at 1400 (a), 2000 (б), and 2800 °C (в)

Асимметричный максимум 002 образца малосернистого кокса, прошедшего термообработку при 1400 °С, не описывается функцией Войта, его можно разложить на две компоненты K_5 и K_6 ($d_{002} \sim 0,345$ и $d_{002} \sim 0,360$ нм), коэффициент $R^2 = 0,9990$ (рис. 1, табл. 1). Размеры ОКР компонент ~ 5 и ~ 3 нм соответственно. Асимметрия максимума 002 сохраняется и после термообработки кокса при 2000 и 2800 °С. По результату разложения максимума 002 можно заключить, что в процессе перекристаллизации материала при 2000 °С в образце сформировались компоненты K_4 и K_5 , которым соответствуют $d_{002} \sim 0,343$ и $d_{002} \sim 0,347$ нм, коэффициент

$R^2 = 0,9998$. Размеры ОКР L_{002} увеличились до ~ 20 и ~ 15 нм соответственно. Асимметричный максимум 002 образца, прошедшего термообработку при 2800°C , может быть представлен в виде суммы двух симметричных максимумов (R^2 равен $0,9998$). Вычисленные значения $d_{002} \sim 0,338$ и $d_{002} \sim 0,342$ нм соответствуют компонентам K_2 и K_4 , размеры ОКР $L_{002} \sim 26$ и ~ 20 нм.

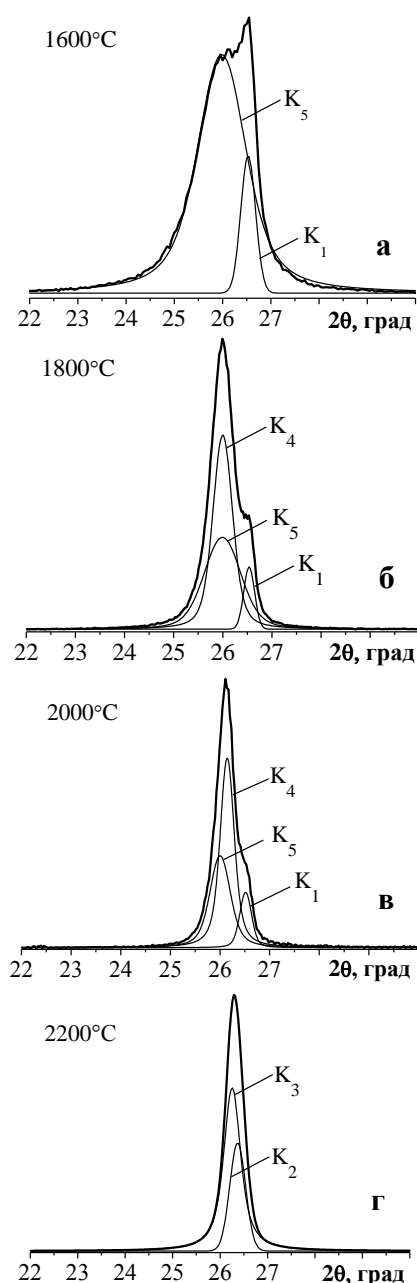


Рис. 2. Профили дифракционных максимумов 002 образцов углеродного материала, прошедших термообработку при 1600 (а), 1800 (б), 2000 (в) и 2200°C (г) без добавки дисперсного Fe_2O_3

Fig. 2. Profiles of (002) diffraction peaks of carbon material samples, heat treated at 1600 (a), 1800 (б), 2000 (в), and 2200°C (г) without additive of dispersed Fe_2O_3

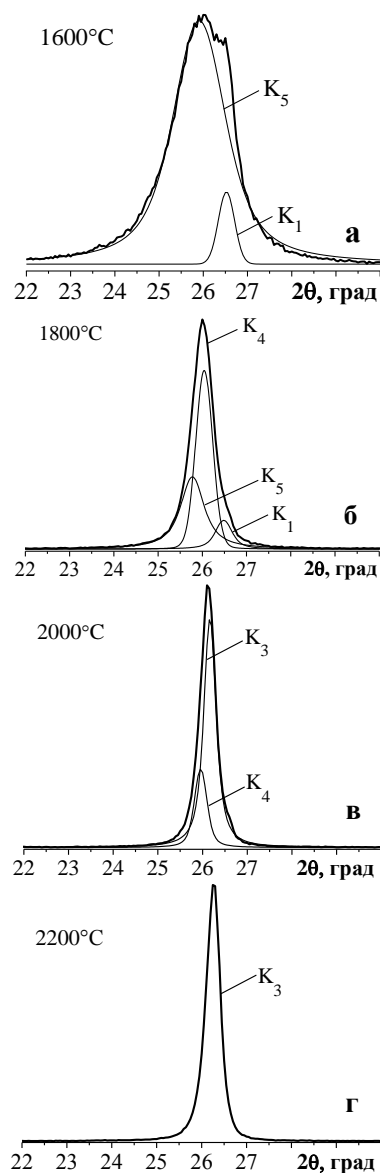


Рис. 3. Профили дифракционных максимумов 002 образцов углеродного материала, прошедших термообработку при 1600 (а), 1800 (б), 2000 (в), 2200°C (г) и содержащих добавку дисперсного Fe_2O_3

Fig. 3. Profiles of (002) diffraction peaks of carbon material samples, heat treated at 1600 (a), 1800 (б), 2000 (в), and 2200°C (г) containing addition of dispersed Fe_2O_3

Профиль максимума 002 высокосернистого углеродного материала, прошедшего термообработку при 1200°C , разложили на две компоненты K_5 и K_6 ($d_{002} \sim 0,344$ и $d_{002} \sim 0,359$ нм), коэффициент $R^2 = 0,9993$ (табл. 2). Повышение температуры обработки до 1400°C не приводит к изменению компонентного состава материала, однако размеры ОКР L_{002} увеличились до ~ 6 и ~ 4 нм соответственно. В процессе термообработки при 1600°C в углеродном материале сформировались достаточно крупные кристаллы новой фазы, межслоевое расстояние и размеры ОКР которой $d_{002} \sim 0,336$ нм,

$L_{002} \sim 25$ нм. Вторая компонента разложения асимметричного максимума соответствует K_5 , размеры ОКР которой $L_{002} \sim 8$ нм.

Таблица 1

Компонентный состав (К), межслоевое расстояние d_{002} и размеры ОКР L_{002} малосернистого углеродного материала, вычисленные по результатам анализа профиля асимметричного дифракционного максимума 002

Table 1. Component composition (K), interlayer distance d_{002} , and CSR dimensions L_{002} of low-sulfur carbon material calculated from the results of analysis of the profile of the (002) asymmetric diffraction peak

T, °C	K	d_{002} , Å	L_{002} , нм
1400	K_5	3,452	5
	K_6	3,598	3
2000	K_4	3,433	20
	K_5	3,475	15
2800	K_2	3,381	26
	K_3	3,422	20

Таблица 2

Компонентный состав (К), межслоевое расстояние d_{002} и размеры ОКР L_{002} высокосернистого углеродного материала, вычисленные по результатам анализа профиля асимметричного дифракционного максимума 002

Table 2. Component composition (K), interlayer distance d_{002} , and CSR dimensions L_{002} of high-sulfur carbon material calculated from the results of analysis of the profile of (002) asymmetric diffraction peak

№	T, °C	K	d_{002} , Å	L_{002} , нм
1	1200	K_5	3,442	4
		K_6	3,586	2
2	1400	K_5	3,433	6
		K_6	3,571	4
3	1600	K_1	3,360	25
		K_5	3,431	8
4	1800	K_1	3,360	30
		K_4	3,426	17
		K_5	3,443	10
5	2000	K_1	3,360	29
		K_4	3,427	20
		K_5	3,440	18
6	2200	K_2	3,378	24
		K_3	3,395	21
7	2400	K_2	3,371	26
		K_3	3,389	20
8	2600	K_2	3,370	29
		K_3	3,387	20

Асимметричные дифракционные максимумы 002 образцов №4 и №5, прошедших термообработку при 1800 и 2000 °С, могут быть представлены в виде суммы трех симметричных максимумов (коэффициент R^2 равен 0,9997 и 0,9989 соответственно). Из данных вычислений, приведенных в табл. 2, следует, что в этих образцах присутствуют компоненты K_1 , K_4 и K_5 .

Асимметрия максимумов 002 наблюдается и на дифрактограммах образцов, прошедших термообработку при 2200, 2400 и 2600 °С. Однако эти максимумы уверенно раскладываются только на две компоненты (коэффициент R^2 равен 0,9978, 0,9990 и 0,9994 соответственно). Межслоевые расстояния, вычисленные по результатам разложения максимумов 002, соответствуют компонентам K_2 и K_3 . По мере повышения температуры обработки наблюдается увеличение размеров ОКР.

На рис. 3 приведены профили дифракционных максимумов 002 образцов углеродного материала, содержащих добавку дисперсного Fe_2O_3 . Видно, что асимметрия максимумов выражена менее четко. Результаты разложения асимметричных максимумов 002 на компоненты и вычисления параметров структуры метастабильных состояний приведены в табл. 3. В присутствии добавки оксида железа в образце, прошедшем термообработку при 1200 и 1400 °С, регистрируются компоненты K_3 , K_6 ($R^2 = 0,9970$) и K_4 , K_5 ($R^2 = 0,9983$) соответственно.

Компонентный состав образцов без добавки и с добавкой Fe_2O_3 после термообработки при 1600 и 1800 °С одинаковый, однако размеры ОКР во втором случае оказались заметно меньше (табл. 2). Максимум 002 образца, прошедшего термообработку при 2000 °С, разлагается на две компоненты K_3 и K_4 . Выделить компоненту K_1 , уверенно регистрируемую в образце № 5, в этом случае не удалось. Образец №14 оказался однокомпонентным, поскольку дифракционный максимум 002 симметричен и достаточно хорошо аппроксимируется функцией Войта, коэффициент R^2 равен 0,9963.

Максимумы образцов №15 и №16 раскладываются на две компоненты (R^2 равен 0,9994 и 0,9996 соответственно). Межслоевые расстояния, вычисленные по результатам разложения максимумов, соответствуют компонентам K_2 и K_3 . Размеры ОКР, сформировавшиеся в углеродном материале в присутствии добавки Fe_2O_3 при 2400 и 2600 °С, оказались заметно больше таковых образцов №7 и №8.

В некоторых случаях, при многократном анализе профиля максимума 002 одного и того же образца, получали компоненты разложения, центр тяжести и интегральная ширина которых практически не изменялась, однако соотношение компонент

отличалось значительно. В этом случае руководствовались выбором варианта разложения, при котором значение R^2 было наибольшим.

Таблица 3

Компонентный состав (К), межслоевое расстояние d_{002} и размеры ОКР L_{002} высокосернистого углеродного материала, содержащего добавку 0,75 масс.% Fe_2O_3 , вычисленные по результатам анализа дифракционного максимума 002

Table 3. Component composition (K), interlayer distance d_{002} , and CSR dimensions L_{002} of high-sulfur carbon material containing an additive of 0.75 wt% Fe_2O_3 , calculated from the results of the analysis of the (002) diffraction peak

№	T, °C	К	d_{002} , Å	L_{002} , нм
9	1200	K ₅	3,440	6
		K ₆	3,360	2
10	1400	K ₄	3,420	8
		K ₆	3,360	4
11	1600	K ₁	3,362	18
		K ₅	3,443	7
12	1800	K ₁	3,363	25
		K ₄	3,423	17
		K ₅	3,440	10
13	2000	K ₃	3,405	26
		K ₄	3,423	21
14	2200	K ₃	3,394	22
15	2400	K ₂	3,372	35
		K ₃	3,389	24
16	2600	K ₂	3,372	37
		K ₃	3,388	24

Отчетливо наблюдаемое экспериментально совместное существование фазы «графит» (компонента K₁) и ультрадисперсной углеродной матрицы в материале, прошедшем термообработку при 1600-1800 °C, по-видимому, обусловлено стимулированием графитации в процессе активной десульфуризации высокосернистого кокса. Удаляющаяся сера может образовывать соединение на основе углерода и серы, в присутствии которого перекристаллизация углеродного материала развивается аналогично таковой при добавлении карбидообразующих добавок (Fe, Gr, Ni и др.).

Добавка дисперсного Fe_2O_3 оказала существенное влияние на изменение тонкой структуры высокосернистого углеродного материала в процессе графитации. При температуре 1200 и 1400 °C наблюдается активирование перекристаллизации материала, появляются новые компоненты K₃ и K₄. В области температур активной десульфуризации (1600-1800 °C), по-видимому, происходит взаимодействие серы и железа, образуется сульфид железа. Этот процесс ограничивает каталитическое

влияние серы, количество компоненты K₁ существенно сокращается. После термообработки при 2000 °C вклад компоненты K₁ в профиль дифракционного максимума 002 выделить не удалось. Следует также отметить, что в присутствии добавки Fe_2O_3 наблюдается увеличение средних размеров ОКР компонент, образующихся в исследуемом углеродном материале при температурах обработки 2200-2600 °C.

Таким образом, анализ профиля дифракционного максимума 002 позволяет выявить тонкую структуру углеродного материала на различных стадиях перехода в графит. Показано, что в углеродном материале в процессе термообработки могут реализоваться метастабильные состояния, межслоевое расстояние которых достаточно хорошо совпадает с данными, приведенными в [14, 15]. Наблюдаемая зависимость компонентного состава от температуры термообработки позволяет предположить, что процесс графитации углеродного материала, по-видимому, развивается через ряд метастабильных состояний. Формирование ОКР компонент с меньшим межплоскостным расстоянием и увеличение их количества обуславливает постепенное смещение экспериментально наблюдаемого дифракционного максимума 002 в сторону увеличения угла 2θ . Малосернистый кокс, прошедший термообработку при 1400, 2000 и 2800 °C, двухкомпонентен. В образцах, содержащих серу в количестве 1,3 масс.%, после термообработки в интервале температуры десульфуризации регистрируется фаза «графит» с межслоевым расстоянием $d_{002} \sim 0,336$ нм.

ВЫВОДЫ

Асимметрия дифракционного максимума 002 углеродного материала на различных стадиях перехода в поликристаллический графит обусловлена наложением близко расположенных дифракционных максимумов областей когерентного рассеяния, отличающихся значением d_{002} и L_{002} , указывает на существенную неоднородность материала по дисперсному и фазовому составу.

Полученные данные позволяют предположить, что процесс графитации углеродного материала, по-видимому, развивается через ряд метастабильных состояний.

Появление при достаточно низких температурах фазы «графит» ($d_{002} \sim 0,336$ нм) в ультрадисперсной углеродной матрице, по-видимому, обусловлено стимулированием графитации во время активной десульфуризации высокосернистого кокса. Введение добавки железа существенно ингибирует этот процесс.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ-УРАЛ №20-43-740013.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was supported by RFBR-URAL No. 20-43-740013.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chae H.G., Newcomb B.A., Gulgunje P.V., Liu Y., Gupta K.K., Kamath M.G., Lyons K.M., Choshal S., Pramanik C., Giannuzzi L., Sahin K., Chasiotis I., Kumar S. High strength and high modulus carbon fibers. *Carbon*. 2015. V. 93. N 11. P. 81-87. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.05.016.
2. Liu F., Wang H., Xue L., Fan L., Zhu Z. Effect of microstructure on the mechanical properties of PAN-based carbon fibers during high-temperature graphitization. *J. Mater. Sci.* 2008. V. 43. N 10. P. 4316-4322. DOI: 10.1007/s10853-008-2633-y.
3. Wen Y., Lu Y., Xiao H., Qin X. Further investigation on boric acid catalytic graphitization of polyacrylonitrile carbon fibers: Mechanism and mechanical properties. *Mater. Design*. 2012. V. 36. P. 728 – 734. DOI: 10.1016/j.matdes.2011.11.051.
4. Вербец В.Д., Самойлов В.М., Бучнев Л.М., Находнова А.В., Бубненко И.А., Степарева Н.Н. Влияние условий вытяжки и газовой среды при графитации на кристаллическую структуру и свойства высокомодульных углеродных волокон на основе полиакрилонитрила. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 11. С. 10-18. DOI: 10.6060/ivkkt.20186111.17y.
5. Samoilov V.M., Verbets D.B., Bubnenkov I.A., Stepariyova N.N., Nikolaeva A.V., Danilov E.A., Ponomareva D.V., Timoshchuk E.I. Influence of Graphitization Conditions at 3000°C on Structural and Mechanical Properties of High-Modulus Polyacrylonitrile-Based Carbon Fibers. *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2018. V. 9. N 5. P. 890–899. DOI: 10.1134/S2075113318050258.
6. Zhao J., Yang L., Li F., Yu R., Jin Ch. Structural evolution in the graphitization process of activated carbon by high-pressure sintering. *Carbon*. 2009. V. 47. N 3. P. 744-751. DOI: 10.1016/j.carbon.2008.11.006.
7. Vazquez-Santos M.B., Geissler E., Laszlo K., Rouzaud J.N., Martínez-Alonso A., Tascon M.D. Comparative XRD, Raman, and TEM Study on Graphitization of PBO-Derived Carbon Fibers. *J. Phys. Chem. C*. 2012. V. 116. N 1. P. 257 – 268. DOI: 10.1021/jp2084499.
8. Kumar P., Srivastava V.K. A Review on Wear and Friction Performance of Carbon-Carbon Composites at High Temperature. *Internat. J. Appl. Ceramic Technol.* 2016. V. 13. N 4. P. 702-710. DOI: 10.1111/ijac.12538.
9. Wang M.L., Bian W.F. The relationship between the mechanical properties and microstructures of carbon fibers. *New Carbon Mater.* 2020. V. 35. N 1. P. 42-49.
10. Gubernat M., Lis T., Tomala J., Kawala J., Fraczek-Szczypta A., Blazewicz S. Study of the Carbonization and Graphitization of Coal Tar Pitch Modified with SiC Nanoparticles. *Hindawi J. Nanomat.* 2017. V. 2017. DOI: 10.1155/2017/6578928.
11. Zhang Z., Wang Q. The New Method of XRD Measurement of the Degree of Disorder for Anode Coke Material. *Crystals*. 2017. V. 7. N 1. DOI: 10.3390/cryst7010005.

REFERENCES

1. Chae H.G., Newcomb B.A., Gulgunje P.V., Liu Y., Gupta K.K., Kamath M.G., Lyons K.M., Choshal S., Pramanik C., Giannuzzi L., Sahin K., Chasiotis I., Kumar S. High strength and high modulus carbon fibers. *Carbon*. 2015. V. 93. N 11. P. 81-87. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.05.016.
2. Liu F., Wang H., Xue L., Fan L., Zhu Z. Effect of microstructure on the mechanical properties of PAN-based carbon fibers during high-temperature graphitization. *J. Mater. Sci.* 2008. V. 43. N 10. P. 4316-4322. DOI: 10.1007/s10853-008-2633-y.
3. Wen Y., Lu Y., Xiao H., Qin X. Further investigation on boric acid catalytic graphitization of polyacrylonitrile carbon fibers: Mechanism and mechanical properties. *Mater. Design*. 2012. V. 36. P. 728 – 734. DOI: 10.1016/j.matdes.2011.11.051.
4. Verbets D.B., Samoilov V.M., Buchnev L.M., Nakhodnova A.V., Bubnenkov I.A., Stepariyova N.N. Influence of drawing conditions and gas environment during graphitization on the crystal structure and properties of high-modulus carbon fibers based on polyacrylonitrile. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 11. P. 10-18 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20186111.17y.
5. Samoilov V.M., Verbets D.B., Bubnenkov I.A., Stepariyova N.N., Nikolaeva A.V., Danilov E.A., Ponomareva D.V., Timoshchuk E.I. Influence of Graphitization Conditions at 3000°C on Structural and Mechanical Properties of High-Modulus Polyacrylonitrile-Based Carbon Fibers. *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2018. V. 9. N 5. P. 890–899. DOI: 10.1134/S2075113318050258.
6. Zhao J., Yang L., Li F., Yu R., Jin Ch. Structural evolution in the graphitization process of activated carbon by high-pressure sintering. *Carbon*. 2009. V. 47. N 3. P. 744-751. DOI: 10.1016/j.carbon.2008.11.006.
7. Vazquez-Santos M.B., Geissler E., Laszlo K., Rouzaud J.N., Martínez-Alonso A., Tascon M.D. Comparative XRD, Raman, and TEM Study on Graphitization of PBO-Derived Carbon Fibers. *J. Phys. Chem. C*. 2012. V. 116. N 1. P. 257 – 268. DOI: 10.1021/jp2084499.
8. Kumar P., Srivastava V.K. A Review on Wear and Friction Performance of Carbon-Carbon Composites at High Temperature. *Internat. J. Appl. Ceramic Technol.* 2016. V. 13. N 4. P. 702-710. DOI: 10.1111/ijac.12538.
9. Wang M.L., Bian W.F. The relationship between the mechanical properties and microstructures of carbon fibers. *New Carbon Mater.* 2020. V. 35. N 1. P. 42-49.
10. Gubernat M., Lis T., Tomala J., Kawala J., Fraczek-Szczypta A., Blazewicz S. Study of the Carbonization and Graphitization of Coal Tar Pitch Modified with SiC Nanoparticles. *Hindawi J. Nanomat.* 2017. V. 2017. DOI: 10.1155/2017/6578928.
11. Zhang Z., Wang Q. The New Method of XRD Measurement of the Degree of Disorder for Anode Coke Material. *Crystals*. 2017. V. 7. N 1. DOI: 10.3390/cryst7010005.

12. **Barnakov Ch.N., Khokhlova G.P., Popova A.N., Sozinov S.A., Ismagilov Z.R.** XRD Characterization of the Structure of Graphites and Carbon Materials Obtained by the Low-Temperature Graphitization of Coal Tar Pitch. *Eurasian Chem.-Technol. J.* 2015. V. 17. N 2. P. 87–93.
13. **Бубненко И.А., Кошелев Ю.И., Сорокин О.Ю., Орехов Т.В., Полушин Н.И., Степарева Н.Н.** Исследование взаимодействия кремния с углеродными материалами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2013. Т. 56. Вып. 5. С. 12–18.
14. **Lachter J., Bragg R.M.** Interstitials in graphite and disordered carbons. *Phys. Rev. B.* 1986. V. 33. N 12. P. 8903-8905. DOI: 10.1103/PhysRevB.33.8903.
15. **Aladekomo J.B., Bragg R.H.** Structural transformations induced in graphite by grinding: Analysis of 002 x-ray diffraction line profiles. *Carbon.* 1990. V. 28. N 6. P. 897- 906. DOI: 10.1016/0008-6223(90)90338-Y.
16. **Тюменцев В.А., Фазлитдинова А.Г., Подкопаев С.А., Чуриков В.В.** Тонкая структура полиакрилонитрильных и углеродных нитей. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2013. Т. 56. Вып. 7. С. 83-87.
17. **Tyumentsev V.A., Fazlitdinova A.G.** Relation between the Synthesis Conditions and the Fine Structure of Fiber Carbon. *Technical Physics. Russ. J. Appl. Phys.* 2016. V. 61. N 3. P. 380-387. DOI: 10.1134/S106378421603021X.
18. **Тюменцев В.А., Фазлитдинова А.Г.** Исследование структуры волокнистых углеродных материалов методом рентгеновской дифрактометрии. *Завод. лаборатория. Диагн. материалов.* 2019. Т. 85. № 11. С. 31–36. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-11-31-36.
19. **Churikov V.V., Tyumentsev V.A., Podkopaev S.A.** Effect of Boron Additive on the Formation of the Carbon Fiber. *Russ. J. Appl. Chem.* 2010. V. 83. N 6. P. 989 – 992. DOI: 10.1134/S107042721006011X.
20. **Tyumentsev V.A., Fazlitdinova A.G., Podkopaev S.A.** Effect of Temperature of Thermomechanical Processing on the Heterogeneous Structure of Carbon Fiber. *Techn. Phys.* 2019. V.64. N 12. P. 1767-1773. DOI: 10.1134/S1063784219120259.
12. **Barnakov Ch.N., Khokhlova G.P., Popova A.N., Sozinov S.A., Ismagilov Z.R.** XRD Characterization of the Structure of Graphites and Carbon Materials Obtained by the Low-Temperature Graphitization of Coal Tar Pitch. *Eurasian Chem.-Technol. J.* 2015. V. 17. N 2. P. 87–93.
13. **Bubnenkov I.A., Koshelev U.I., Sorokin O.U., Orekhov T.V., Polushin N.I., Stepareva N.N.** Study of the interaction of silicon with carbon materials. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2013. V. 56. N 5. P. 12-18 (in Russian).
14. **Lachter J., Bragg R.M.** Interstitials in graphite and disordered carbons. *Phys. Rev. B.* 1986. V. 33. N 12. P. 8903-8905. DOI: 10.1103/PhysRevB.33.8903.
15. **Aladekomo J.B., Bragg R.H.** Structural transformations induced in graphite by grinding: Analysis of 002 x-ray diffraction line profiles. *Carbon.* 1990. V. 28. N 6. P. 897- 906. DOI: 10.1016/0008-6223(90)90338-Y.
16. **Tyumentsev V.A., Fazlitdinova A.G., Podkopaev S.A., Churikov V.V.** Fine structure of polyacrylonitrile and carbon fibers. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2013. V. 56. N 7. P. 83-87 (in Russian).
17. **Tyumentsev V.A., Fazlitdinova A.G.** Relation between the Synthesis Conditions and the Fine Structure of Fiber Carbon. *Technical Physics. Russ. J. Appl. Phys.* 2016. V. 61. N 3. P. 380-387. DOI: 10.1134/S106378421603021X.
18. **Tyumentsev V.A., Fazlitdinova A.G.** Investigation of the structure of fibrous carbon materials by X-ray diffractometry. *Zavod. Laboratoriya. Diagn. Mater.* 2019. V. 85. N 11. P. 31–36 (in Russian). DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-11-31-36.
19. **Churikov V.V., Tyumentsev V.A., Podkopaev S.A.** Effect of Boron Additive on the Formation of the Carbon Fiber. *Russ. J. Appl. Chem.* 2010. V. 83. N 6. P. 989 – 992. DOI: 10.1134/S107042721006011X.
20. **Tyumentsev V.A., Fazlitdinova A.G., Podkopaev S.A.** Effect of Temperature of Thermomechanical Processing on the Heterogeneous Structure of Carbon Fiber. *Techn. Phys.* 2019. V.64. N 12. P. 1767-1773. DOI: 10.1134/S1063784219120259.

Поступила в редакцию 17.06.2021
Принята к опубликованию 12.01.2022

Received 17.06.2021
Accepted 12.01.2022