

Я. И. ОЛЬШАНСКИЙ

## О СКОРОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ КОЛЛОИДОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 23 VII 1948)

Рост кристаллов в твердой фазе при нагревании поликристаллических агломератов представляет собой очень важный и распространенный процесс. Сюда относится рекристаллизация металлов, образование кристаллических окислов из аморфных и т. д. Рекристаллизация металлов заключается в росте крупных кристаллов за счет более мелких, имеющих, однако, еще очень большие по сравнению с молекулами размеры. В отличие от этого окислы, гидраты окислов и ряд других соединений могут находиться в почти некристаллическом, «аморфном» состоянии, характеризующемся наличием кристаллов коллоидных размеров, состоящих из немногих десятков или сотен атомов.

Такое состояние твердого тела, качественно отличающееся и от кристаллического и от аморфно-стеклообразного состояния, правильнее всего было бы назвать однофазным коллоидом, подчеркивая тем самым наиболее характерную особенность таких тел, представляющих конгломерат частиц коллоидных размеров, т. е. коллоидную систему, состоящую из дисперсной фазы без дисперсионной среды.

В то время как рекристаллизации металлов посвящено большое число работ, процесс роста кристаллов в однофазных коллоидах изучался очень мало.

Характерным примером однофазного коллоида являются многочисленные разновидности «аморфного» угля, различные коксы, сажа и т. д. Если нагревать эти материалы при температурах порядка 2000—3000° С, то образуется графит, представляющий собой настоящее кристаллическое вещество. При этом величина кристаллов возрастает от  $10^{-7}$  до  $10^{-3}$  см и более.

Большая скорость роста кристаллов углей при высоких температурах отмечается многими авторами экспериментальных исследований в этой области. Сама скорость этого процесса оставалась, однако, неизменной потому, что время, необходимое для этого при высоких температурах, измеряется секундами или немногими минутами; проведение столь коротких обжигов при обычной методике работы с печами затруднительно или даже невозможно.

Для изучения скорости процессов в твердой фазе при высоких температурах была разработана следующая методика.

Работа велась в печи с греющейся угольной трубкой (диаметр 35/45 мм, длина 500 мм), снабженной контактами с водяным охлаждением. Угольная трубка помещалась в кожух с водяной рубашкой. Кожух наполнялся сажей, служившей теплоизоляцией. При постоянном напряжении в сети печь спустя 1—1,5 часа после включения приходила в стационарное состояние, при котором температура оставалась постоянной ( $\pm 20^\circ$  С) в течение многих часов.

В центре вертикально расположенной угольной трубки (рис. 1) с помощью угольного штифта укрепляется толстостенный графитовый тигель, имеющий цилиндрические стенки и конические отверстия сверху и снизу. Нижнее отверстие тигля может запирается коническим графитовым затвором, укрепленным на тонком угольном стержне, выходящем из нижней части печи. С помощью этого стержня затвор, запирающий нижнее отверстие тигля, может быть открыт по желанию экспериментатора. Для измерения температур в верхней части греющейся трубки установлена визирная трубка с плоско-параллельным стеклом, через которое полость тигля визируется оптическим пирометром. Через эту же визирную трубку в печь подается азот и вбрасывается изучаемое вещество, которое до опыта в виде небольших крупинок находится в пробирке, присоединенной с помощью резиновой смывки к визирной трубке.

Когда постоянство температуры печи становится вполне надежным, пробирка с изучаемым материалом поднимается, крупинки падают в печь и попадают в графитовый тигель. По истечении заданного

времени опускается затвор графитового тигля и крупинки проваливаются в приемник.

Для опытов употребляется материал с зерном от 0,5 до 1 мм. Время, необходимое для выравнивания температуры (с точностью до 1%) между печью и вбрасываемыми крупинками, рассчитано по формуле, предложенной автором (1) в предположении, что теплообмен происходит только лучеиспусканием. На графике (рис. 2) дана зависимость времени выравнивания температуры от температуры печи.

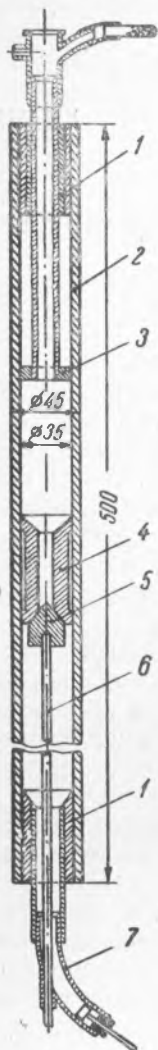


Рис. 1. Установка для проведения кратковременных обжигов при высоких температурах (2000—3000° С). 1 — фарфоровая трубка, 2 — трубка печи, 3 — шайба, 4 — тигель, 5 — конический затвор, 6 — угольный стержень, 7 — медный приемник

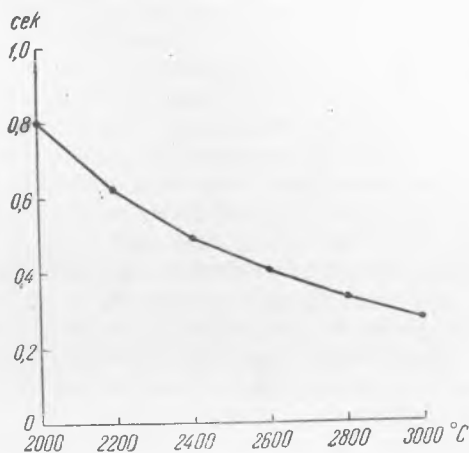


Рис. 2. Время, необходимое для выравнивания (точность 1%) температур между печью и угольным шариком диаметром 0,1 см при теплообмене излучением

Количество материала, одновременно вбрасывающегося в печь, было различным в зависимости от длительности нагревания. При наиболее коротких нагревах (5 сек.) бралось 4—5 крупинок. При 15-минутном нагревании одновременно вбрасывалось 50—70 крупинок, так как в

этом случае длительность подъема температуры не имела большого значения. Такой порядок работы обеспечивал столь быстрый подъем температуры до температуры опыта, что это время практически можно было не учитывать. Большая масса графитового тигля при хорошей теплопроводности графита и незначительной массе вбрасываемого образца обеспечивала практическое постоянство температуры в тигле.

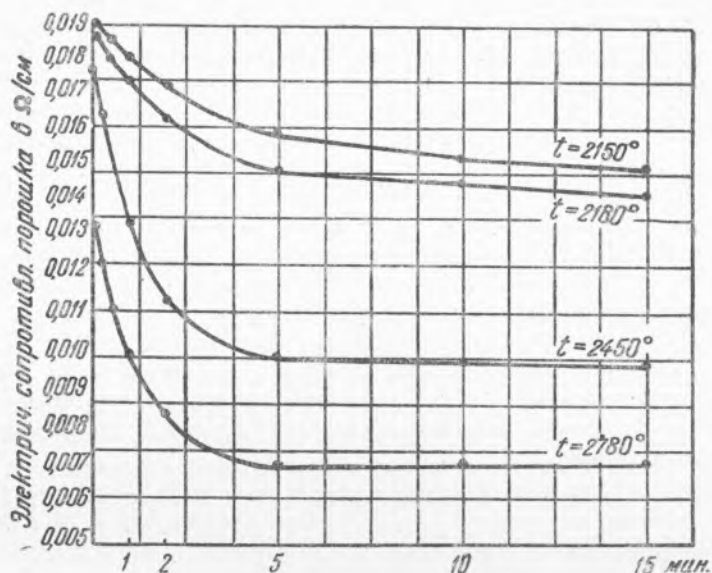


Рис. 3

Одновременно готовились образцы, нагревавшиеся в течение 5 сек., 30 сек., 1, 3, 5 и 15 мин., причем обжиг образцов чередовался. Например, 4 раза забрасывался материал на 5 сек., затем 4 раза на 15 сек., 2 раза на 30 сек., 2 раза на 1 мин. и т. д.

Таким образом, каждая готовая проба являлась средней из большого числа отдельных опытов. Чередование обеспечивало хорошую воспроизводимость и сравнимость образцов, полученных при одной и той же температуре, так как небольшие и неизбежные изменения температуры в печи одинаково отражались на образцах всех времен обжига.

Постоянство температуры в печи проверялось через каждые 15 мин. Обычно, как указывалось выше, температура в печи держалась хорошо. В тех же случаях, когда температура по каким-либо случайным причинам (колебание напряжения, старая трубка и т. д.) значительно изменялась (более чем на  $30^\circ$ ), привести печь точно к прежней температуре не удавалось. Если к этому времени не накапливалось достаточного количества образцов, то вся серия опытов считалась неудачной и дальше в работу не шла.

Рост кристаллов всех видов углеродистых материалов сопровождается значительным уменьшением электрического сопротивления. Это дало возможность использовать электропроводность в качестве сравнительного показателя величин кристаллов.

Для измерения электропроводности образцы материала измельчались и просеивались через сито (1600 отверстий на  $1 \text{ см}^2$ ). Электропроводность этого порошка измерялась при давлении  $170 \text{ кг/см}^2$  с помощью компенсационной схемы, исключавшей влияние сопротивления на контактах между порошком и прессующим поршнем.

Для каждого образца сопротивление измерялось 5—7 раз и бралось среднее значение. Максимальное отклонение от среднего значения со-

ставляло около 4%. Результаты измерений приведены на графике (рис. 3), передающем скорость роста кристаллов во времени при разных температурах.

Изучению подвергался нефтяной кокс, предварительно обожженный при температуре 1200°.

Одновременно изучался (в течение 1 и 15 мин. при температуре около 2500°) нефтяной кокс, очищенный в лаборатории, что давало возможность выяснить влияние небольшого количества зольных примесей в исходном материале. Очистка велась путем многократного кипячения в соляной кислоте (1 : 3) и нагревания при 900° в течение 2 час. в токе хлора с последующей вторичной промывкой в соляной кислоте и в кипящей воде. Полученный таким образом материал содержал лишь следы примесей. Никакого отличия в поведении таких образцов отмечено не было.

Как видно из приведенного графика, процесс протекает весьма быстро. Скорость роста кристаллов быстро повышается с температурой.

Вероятно, при более длительном нагревании углей, полученных описанным выше способом, рост кристаллов будет продолжаться. Скорость этого роста становится, однако, при высоких температурах уже спустя 5—15 мин. столь незначительной, что можно говорить о достижении ложноравновесного состояния, характеризующегося некоторой средней величиной кристаллов, зависящей от температуры сжигания и свойств исходного материала.

Поступило  
7 VII 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Я. И. Ольшанский, ДАН, 59, 1105 (1948).