

Я. И. ОЛЬШАНСКИЙ

ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РОСТА КРИСТАЛЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 28 XI 1949)

Некоторые результаты исследования роста кристаллов при нагревании твердых однофазных коллоидов при высоких температурах уже сообщались в предыдущей работе (1). Представлялось целесообразным изучить этот процесс также и другими методами. Мы остановились на дилатометрии, которая дает возможность непосредственного наблюдения за ходом процесса в зависимости от температур и длительности нагревания. Эти измерения, кроме того, позволяют сделать некоторые наблюдения над изменением коэффициента расширения однофазных коллоидов в зависимости от их дисперсности. Интерес представляет также и экспериментально-методическая сторона вопроса, так как дилатометрический анализ при температурах, превышающих 2000° , насколько нам известно, не применялся.

В качестве объекта исследования были взяты образцы нефтяного и пековског кокса, из которых выпиливались брусочки $1 \times 1 \times 5$ см. Схема прибора показана на рис. 1. Брусочек 1 устанавливается на графитовой колодочке 2, которая одновременно служит эталоном для сравнения коэффициентов расширения, и помещается в середине греющейся угольной трубки печи 7.

Удлинение образца относительно эталона измеряется с помощью зеркальца 3 и отсчетной трубы. Для передачи удлинения служат два угольных стержня 4, из которых один соединяется с шарниром зеркальца, а другой — с коническим наконечником, поворачивающим зеркальце при различном расширении образца и эталона.

Постоянное натяжение угольных стержней осуществляется двумя одинаковыми гирьками с помощью блоков и шнурков (не показано на рисунке). Во избежание значительного продольного изгиба угольные стержни проходят через ряд графитовых шайб, уменьшающих также излучение в холодную часть печной трубы.

С другой стороны колодочка 2 подпирается угольным стержнем, который, так же как и механизм зеркала, укрепляется на металлической раме.

Для того чтобы уменьшить собственный ход прибора, угольные стержни прокаливались в одинаковых условиях (одновременно) при 2800° в

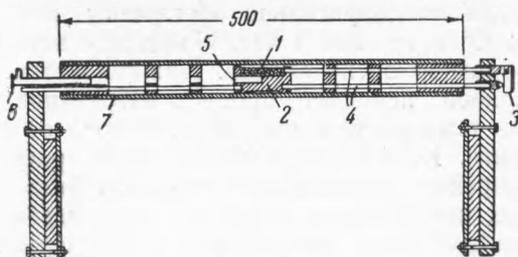


Рис. 1

течение 2 час. Это в значительной степени выравнивало наблюдавшееся всегда некоторое различие их коэффициентов расширения. Измерение температур производилось оптическим пирометром, который визирувался на отверстие 5 в колодочке. Во время измерения температуры трубка печи продувалась азотом*, который поступал в стеклянную трубку 6, снабженную плоско-параллельным стеклом.

Для определения собственного хода прибора вместо брусочка, выпиленного из образцов кокса, брался брусочек, выпиленный из того же

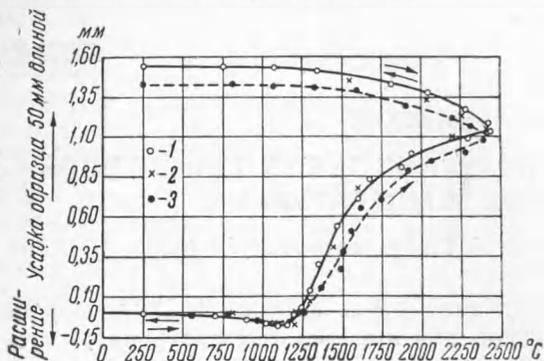


Рис. 2. 1, 2 — нефтяной кокс, 3 — пековый кокс

графита, из которого сделана колодочка. Собственный ход прибора был довольно постоянен до 2500° и не превышал 5% от смещения при работе с испытываемыми образцами. Измерения при более высоких температурах оказались невозможными, как угольные стержни начинают заметно деформироваться.

Измерение удлинения или усадки образцов относительно эталона производилось через 100—200°. Температура в каждой точке выдерживалась до прекращения смещения зеркальца прибора, для чего при низких температурах необходимо было 30—60 мин., а при высоких (свыше 200°) достаточно было 10—15 мин.

На рис. 2 представлены результаты дилатометрических измерений двух образцов нефтяного и одного образца пекового кокса, которые были предварительно обогащены при 1200° в течение 3 час. Поведение всех образцов очень сходно. Нижняя ветвь кривой передает процесс нагревания до температуры предварительного обжига. Коэффициент термического расширения изучавшихся образцов больше, чем эталона (графит), и разность между ними возрастает с температурой.

После подъема температуры выше 1200° наблюдается усадка образцов, продолжающаяся до самых высоких температур. Эта часть кривой необратима, она передает процесс укрупнения кристаллов. Верхняя ветвь соответствует сжатию образца, подвергнутого нагреванию при 2425°. Коэффициент термического расширения в интервале температур 200—1000° стал меньше, чем у исходного материала, но остается больше, чем у эталона.

Многочисленные наблюдения с помощью дилатометра позволили составить схематический график (рис. 3), качественно характеризующий процесс укрупнения кристаллов при нагревании. Кривые I, II, III, IV, V и VI дают представление о термическом расширении материалов с различной температурой предварительного обжига (соответственно, 900, 1580, 2080, 2450 и 2380°).

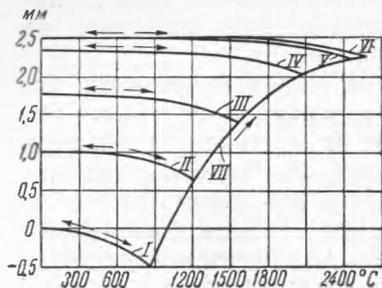


Рис. 3

* При высоких температурах в угольных печах всегда наблюдается появление дыма, и измерение температуры оптическим пирометром без продувки может привести к очень большим погрешностям.

Кривая VII передает процесс необратимой усадки при укрупнении кристаллов однофазного коллоида. Если взять, например, образец нефтяного кокса, предварительно подвергнутого нагреванию при 1200° , и следить за расширением его при нагревании, то до 1200° термическое расширение его дается кривой II, которую можно воспроизвести и при охлаждении.

При нагревании выше 1200° начинается необратимая усадка, сопровождающая укрупнение кристаллов. Если ограничиться нагреванием до 1580° и начать охлаждение, то испытуемый образец начнет сжиматься по кривой III. Коэффициент линейного расширения при этом оказывается меньше, чем у исходного материала.

При вторичном нагревании того же образца термическое расширение до 1580° дается кривой III, а дальнейшее повышение температуры сопровождается необратимой усадкой (кривая VII), так как с этой температуры возобновляется рост кристаллов. Плавный ход кривой VII показывает, что процесс роста кристаллов происходит при всех температурах без резких скачков. Каждой температуре (при не слишком длительных нагреваниях) соответствует некоторая средняя величина кристаллов. Характерным является уменьшение коэффициента термического расширения с укрупнением кристаллов.

Поступило
2 XI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. И. Ольшанский, ДАН, 62, 489 (1948).