

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

А. Е. БРЕСЛЕР, В. И. ЗАБАВИН и А. М. ЗУБКО

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОКСОВ

(Представлено академиком И. П. Бардиным 20 VIII 1952)

Рентгенографические исследования ряда аморфных саж (1) показали, что в основе строения последних лежит не структура кристаллического графита, а так называемая сетчатая структура. Возникает вопрос, не является ли сетчатая структура вообще характерной для всех аморфных углеродов и, в частности, для коксов.

В наиболее поздних довольно больших рентгенографических исследованиях углей и коксов, проведенных Райли, Блейден и Джибсон (2) и С. Я. Сатановским (3), диффракционные картины, даваемые этими веществами, уже истолковывались на основе сетчатой модели строения углерода.

Однако необходимо заметить, что диффракционные картины, с которыми приходилось иметь дело в указанных работах (сильная размытость максимумов), и применявшаяся методика по существу не позволяли сделать выбор одной из двух структурных моделей (сетчатой или кристаллической). Авторы указанных выше работ пользовались сетчатой моделью, видимо, заранее предположив, что выводы о сетчатой структуре саж применимы и к коксам.

В настоящем сообщении приводятся результаты рентгенографических исследований коксов с применением строго монохроматического излучения и получением рентгеноснимков в вакууме для устранения фона, обусловленного рассеянием воздуха. При таких условиях, как нам кажется, можно надежно определить кривые зависимости интенсивности от угла рассеяния и, следовательно, определить форму максимумов, а также применить метод интегрального анализа.

Таблица 1*

Пробы углей	W ^Л	A ^Л	V ^Г	S ^{общ} _{сух}	C ^Г	■	Сп	Пластометрич. показатели		P ^Г _{АМ} %
								X	Y	
Марка Г, шахта 5/6, Гродовка, пласт, 1 ₁ , 1 ₂ , 1 ₃ . Трест Красноярский уголь	3,97	11,72	34,99	1,88	81,13	5,12	20,4	45	10	79
Марка ПС, шахта 11/24, пл. Прасковеевский, трест Буденов-уголь	0,97	9,93	19,32	0,70	88,88	4,69	12	17	11	52

* Сп — спекаемость по методу ИГИ; X — усадка в мм; Y — толщина пластического слоя в мм; P^Г_{АМ} — растворимость в антраценовом масле на горючую массу.

Для исследования были выбраны коксы, полученные из двух марок углей различной степени метаморфизма: марки Г (газовый) и марки ПС (паровично-спекающийся). Характеристика этих углей приводится в табл. 1.

Исследованию была подвергнута витре-новая часть углей, растворяющаяся в антраценовом масле, обладающая пластическими свойствами при коксовании, однородная по составу и имеющая низкое содержание минеральных веществ. Эта часть углей подвергалась термической обработке путем нагревания в кварцевой лодочке, помещенной в трубчатую электропечь с молибденовым нагревателем. Нагревание проводилось в атмосфере азота со скоростью повышения температуры 3° в минуту и выдержкой при конечной температуре в течение 30 мин. Конечными были приняты температуры 450, 500, 600, 750, 900, 1200 и 1500° . Выбор температур отжига не был случайным; каждая температура соответствовала тому или иному характерному изменению свойств угля. В связи с этим последним обстоятельством нелишним будет привести некоторые литературные данные, имеющие прямое отношение к затронутому вопросу.

При нагревании с постоянным повышением температуры коксующиеся угли проходят период пластического состояния, начинающийся около $300-350^\circ$ и заканчивающийся при $450-500^\circ$ образованием полу-

кокса. Температуры $500-600^\circ$ отвечают термическим условиям, при которых каменный уголь превращается полностью в полукокс с выделением жидких и газообразных продуктов разложения. При дальнейшем повышении температуры происходит процесс превращения полуккокса в кокс с выделением только газообразных продуктов. Температура 700° характеризует начало энергичного выделения водорода, которое с возрастающей скоростью продолжается до 900° и затухает при дальнейшем повышении температуры.

Результаты. На рис. 1 приведены кривые интенсивности, полученные для образцов кокса из угля Г, отожженных при 600, 750 и 1200° (будем их обозначать Г 600, Г 750 и Г 1200), а на рис. 2 такие же кривые для образцов кокса из угля ПС (ПС 600 и ПС 750). На рис. 3 и 4 представлены функции атомного распределения для Г 600, Г 1200, ПС 600 и ПС 750.

Анализ формы и положения максимумов на приведенных кривых интенсивностей и функций атомного распределения позволяет констатировать следующие особенности.

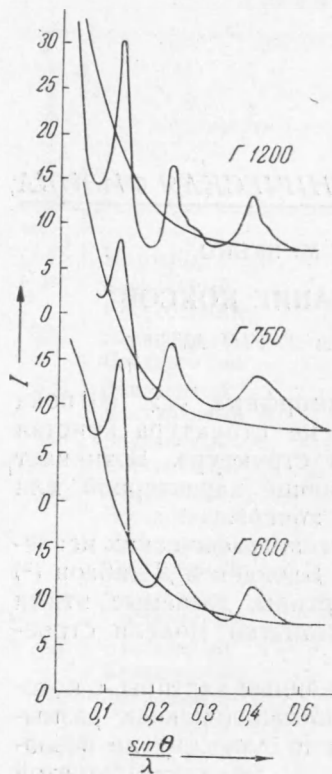


Рис. 1

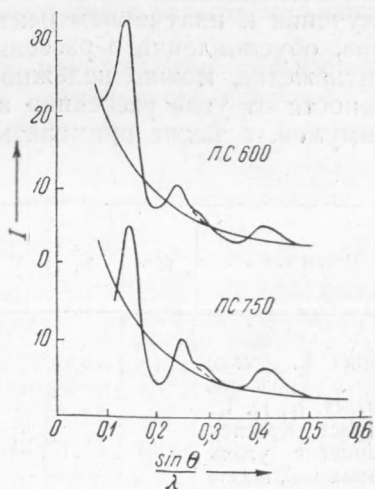


Рис. 2

1. Положения максимумов на кривых распределения (рис. 3 и 4) находятся в полном соответствии с междуатомными расстояниями в одной сетке графита.

2. На всех кривых атомного распределения появляются одни и те же максимумы и именно те, что и в случае активных углей. Признаки, характерные для трехмерных кристаллов, на кривых совершенно отсутствуют.

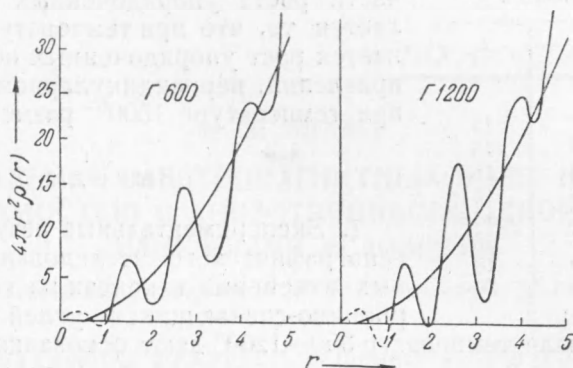


Рис. 3

3. Вторые максимумы на кривых интенсивности асимметричны и смещены относительно положения графитной линии (100) так, как это должно быть в случае отражения двухмерной решеткой.

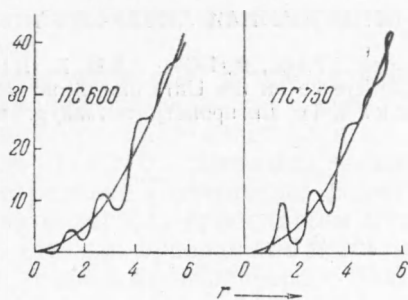


Рис. 4

Эти экспериментальные данные находятся в полном согласии с данными рентгенографических исследований ряда активных углеродов. Предположив на основании вышеприведенных данных сетчатую структурную модель для исследуемых коксов, нами вычислены размеры упорядоченных областей. Для вычисления размеров в направлении, перпендикулярном к сеткам (размер L_c), использована формула $L_c = \frac{C\lambda}{\beta \cos \theta}$, где C — постоянная, а β — угловая ширина максимума на половине высоты. Размер вдоль сеток (размер L_a) вычислялся по формуле Уоррена. Полученные данные приведены в табл. 2.

Как видно из данных табл. 2, размеры L_c для образцов Г 450, Г 600, Г 750 и Г 1200 остаются постоянными и равными $\sim 15\text{Å}$. Размеры L_a для коксов газового угля с увеличением температуры увеличиваются. Особенно заметное увеличение L_a наблюдается в интервале температур от 600 до 750°. Последнее обстоятельство имеет место и для других углей. Отметим в связи с этим тот факт, что для

газового угля наиболее значительное выделение газов наблюдается при низких температурах.

Можно предположить, что интенсивный рост графитных сеток является непосредственным результатом удаления газов и связанного с этим перехода углерода из «органического вещества угля» в графитные сетки.

Особенностью коксов из угля ПС в части роста упорядоченных областей является то, что при температуре 750° начинается рост упорядоченных областей в направлении, перпендикулярном к сеткам, и при температуре 1500° размеры $L_a = 30 \text{ \AA}$.

Таблица 2

Образцы	Размеры в \AA	
	L_a	L_c
Г 450	17	15
Г 600	17	15
Г 750	26	15
Г 1200	28	15
ПС 350	18	15
ПС 750	26	16
ПС 1200	30	18
ПС 1500	36	30

Выводы

1. Экспериментальные результаты рентгенографического исследования структурных изменений в коксах из газового и паровично-спекающихся углей при отжиге коксов в интервале температур 350—1200° дают основания считать, что структурной основой материалов являются не трехмерные кристаллы, а блоки параллельно уложенных, произвольно ориентированных относительно друг друга сеток.

2. Интенсивный рост сеток, повидимому, происходит за счет углерода, освобождающегося в процессе удаления летучих.

Центральный научно-исследовательский институт
черной металлургии

Поступило
2 VIII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Е. Warren, J. Chem. Phys., 9 (1934). ² Н. Е. Blayden, J. Gibson, H. L. Riley, Proc. of a Conference on the Ultra-fine Structure of Coals and Cokes, 1944. ³ С. Я. Сатановский, Тр. Днепропетр. металлург. ин-та (1950).