

А. М. ЗУБКО и Е. З. СПЕКТОР

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В КОКСАХ ДОМЕННОЙ ПЕЧИ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 22 VI 1954)

В работах по рентгенографическому исследованию углеродистых веществ долгое время общепринятой была теория микрокристаллического строения. Согласно этой теории, при нагревании аморфного углерода в последнем одновременно с повышением содержания углерода происходит рост кристаллов графита; процессы «графитизации» при низких (до 1000°) и высоких температурах отличаются только скоростью роста кристаллов, а образовавшиеся структуры — размерами кристаллов графита.

В противоречии с этими представлениями оказались данные по рентгенографическому исследованию саж (1). На рентгенограммах, даваемых сажами, и после высокотемпературного их обжига выявляются только асимметричные максимумы ($hk0$) и симметричные максимумы, по угловому положению близкие к линиям ($00l$) графита.

Применением интегрального анализа к расшифровке кривых интенсивности рассеяния рентгеновских лучей убедительно показано, что в случае саж и коксов на кривых радиального распределения атомов появляются лишь максимумы, отвечающие преимущественным расстояниям между атомами в слоях, аналогичных базисным сеткам кристаллов графита, и отсутствуют максимумы, характерные для расстояний между атомами соседних сеток.

На основании этих экспериментальных данных было высказано предположение о том, что в аморфных углеродах атомы сгруппированы в двумерные сетки таким же образом, как и в базисных сетках графита, что сетки эти расположены параллельно друг другу, но без всякой закономерности взаимной ориентации. Разработанная позже теория рассеяния рентгеновских лучей порошком, состоящим из двумерных сеток, позволила не только подтвердить представления о сетчатой структуре некоторых углеродистых веществ, но и дала возможность количественно оценивать по ширине и смещению максимумов ($hk0$) размеры сеток, а по ширине максимумов ($00l$) — размеры блоков, состоящих из параллельно уложенных сеток. Расстояния между сетками для многих «аморфных» углеродистых веществ найдены равными 3,44 Å, т. е. несколько больше межслоевого расстояния в кристаллах графита.

В настоящем сообщении приводятся некоторые данные рентгенографического исследования коксов, взятых из доменной печи. Пробы коксов отобраны из колошника, второго и первого горизонтов, заплечиков, горна и летки доменной печи. Указанным областям соответствуют температуры 400, 700, 1000, 1500, 1800 и 2000°. Образцы для получения рентгенограмм изготовлялись путем напрессовывания тонко измельченного, предварительно обеззоленного порошка кокса в стеклянный капилляр диаметром 0,5 или 0,3 мм без каких-либо склеивающих веществ.

Снимки получены в монохроматическом медном излучении в вакуумных камерах диаметром 80 и 114 мм.

Размеры сеток вычислены по смещению двумерного максимума (10) относительно положения графитной линии (100) по формуле

$$L_a = \frac{0,16 \lambda}{\Delta (\sin \theta)}, \quad (1)$$

где λ — длина волны; $\Delta (\sin \theta)$ — смещение максимума.

Размеры блоков в направлении оси c , перпендикулярно к плоскости сеток определялись по формуле:

$$L_c = \frac{1,84 \lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2)$$

где β — полуширина максимума (004); θ — угловое положение максимума.

Для определения поправки, учитывающей геометрические условия съемки, в качестве стандарта в кокс примешивался мелкокристаллический порошок молибдена, отожженного в вакууме при 750° . Линии молибдена были использованы и для точного определения углового положения максимумов кокса.

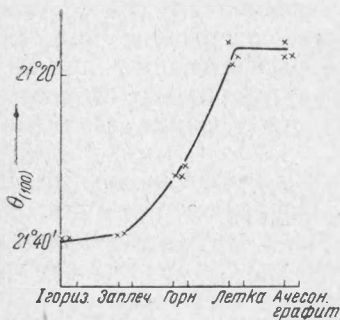


Рис. 2. Зависимость углового положения максимума (10) от места взятия пробы кокса

На рис. 1 приведены рентгенограммы коксов, взятых из разных горизонтов доменной печи (a — из колошника, b — из первого горизонта, c — из заплечиков, d — из горна, e — из летки). Для сравнения на том же рисунке приведена рентгенограмма ачесоновского графита ($ж$). На рентгенограммах коксов, взятых из верхней части доменной печи (от колошника до заплечиков), не обнаруживаются линии, свойственные кристаллам графита. На рентгенограммах кокса, взятого из горна (рис. 1 g) довольно отчетливо видны графитные линии

101 и 112. Из рис. 2 видно, как по мере перемещения кокса от колошника к летке максимум (10) смещается в сторону меньших углов, что соответствует увеличению размеров сеток.

На рис. 3 приведены рентгенограммы, полученные в камере диаметром 114 мм (a — кокса, взятого из горна, b — кокса, взятого из летки доменной печи, c — ачесоновского графита). На рис. 3 a и b легко заметить, что максимум (004) разделяется на два. Первый из них при $\theta = 26^\circ 44'$ соответствует межплоскостному расстоянию $d = 3,42$ Å, т. е. расстоянию, характерному для углерода с сетчатой структурой. Вторым ($\theta = 27^\circ 17'$) соответствует расстоянию $d = 3,36$ Å, совпадающему с межслоевым расстоянием в кристалле графита.

По ширине максимумов нами при помощи формулы (2) рассчитаны размеры упорядоченных областей с межслоевыми расстояниями 3,42 и 3,36 Å. Первые, вероятно, представляют собой блоки параллельно уложенных сеток той части углерода, которая сохранила сетчатую структуру. Размеры этих блоков по нашим расчетам ~ 100 Å, вторые — кристаллы графита — имеют размеры ~ 2000 Å. По отношению интенсивностей первого и второго максимумов можно оценить количество образовавшегося графита.

Таким образом, на основании результатов данного рентгенографического исследования о структурных изменениях в коксах доменной печи можно сделать следующее заключение. Кокс в колошнике имеет отчетливо выраженную сетчатую структуру. При перемещении кокса из ко-

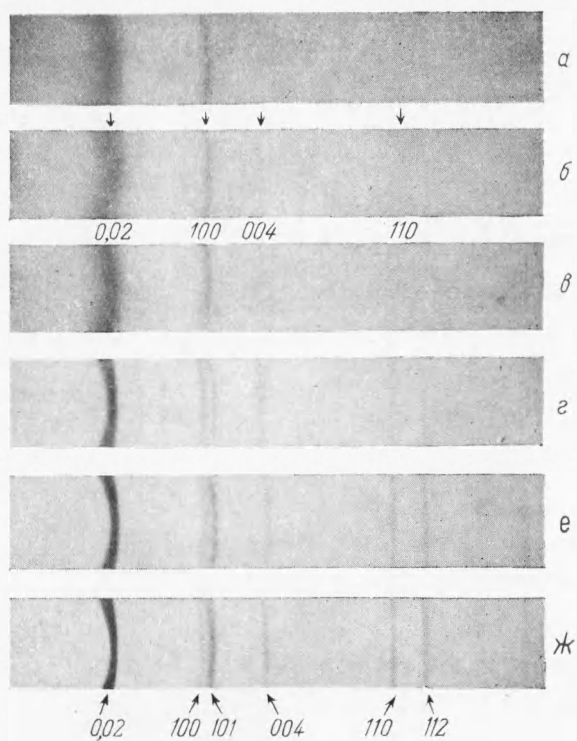


Рис. 1. Рентгенограммы коксов, взятых из доменной печи

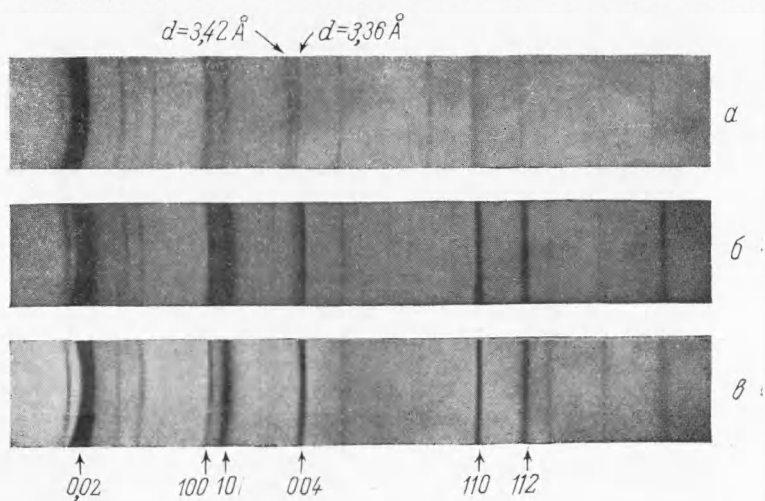


Рис. 3. Рентгенограммы, полученные в камере диаметром 114 мм

лошника в область заплечиков происходят только количественные изменения в сетчатой структуре — рост сеток и блоков. При дальнейшем продвижении кокса в нижние горизонты доменной печи часть его графитизируется. Попадая в область заплечиков и ниже, кокс становится структурно неоднородным, состоящим из двух составляющих — сетчатого углерода и кристаллов графита.

Это обстоятельство представляет, по нашему мнению, практический интерес, поскольку известно, что физико-химические и механические свойства неграфитизированного углерода и углерода в форме графита существенно различны (¹). По данным, приведенным в работе (⁵), скорость реакции $C - CO_2$ при температурах 900—1100° для неграфитизированного углерода в 4 раза больше, чем для графита.

В заключение укажем, что в настоящей работе было проведено также исследование структурных изменений в коксах доменной печи производства разных коксохимических заводов. Полученные результаты показали, что на одних и тех же горизонтах доменной печи коксы разных заводов отличаются по структуре. Начало графитизации у некоторых коксов обнаруживается на более высоких горизонтах, чем у других.

Институт металловедения и физики
металлов ЦНИИЧМ

Поступило
18 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Bisco, B. E. Warren, J. Appl. Phys., 15, № 6 (1942). ² В. И. Данилов, А. М. Зубко, ДАН, 82, № 3 (1952). ³ А. Е. Бреслер, В. И. Забавин, А. М. Зубко, ДАН, 87, № 4 (1952). ⁴ С. Т. Ростовцев, Теория металлургических процессов, 1944. ⁵ P. L. Walker, R. I. Foresti, C. Wright, Ind. and Eng. Chemistry, 45, № 8 (1953).