Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 3

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Н. Ф. КУНИН и С. В. ШУЛЕПОВ

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ГРАФИТАЦИЮ КОКСОВ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 19 IV 1955)

По современным представлениям угли и коксы, используемые в качестве исходных материалов для получения искусственного графита, наряду с разориентированной частью углеродистого вещества, имеют и упорядоченную часть. Последняя представляет собой индивидуальные, т. е. слабо связанные между собой атомные сетки, а также пакеты параллельных атомных сеток конденсированного углерода ([1–5]). Слои атомов углерода в пакетах беспорядочно расположены вокруг нормали к ним. Такое состояние углеродистого вещества обычно называют турбостратным ([6]). Расстояние между слоями несколько больше, чем у графита ([7, 8]).

В связи с этими взглядами возникает необходимость в пересмотре существующих представлений о процессе графитации. Старые теории графитации рассматривали процесс образования графита при графитировании как процесс роста уже имеющихся в исходных материалах высокодисперсных кристаллов графита. Изменение свойств углеродистых веществ ([9, 10]) при графитировании нельзя, однако, объяснить только с точки зрения количественных изменений размера кристаллов графита. Микрофотометрические кривые рентгенограмм углей и коксов указывают не только на сходство этих структур со структурой графита, но и на качественные различия между ними, проявляющиеся в асимметрии максимумов ([11, 12]), в появлении линий *(hkl)* на рентгенограммах графита и в перераспределении интенсивности отдельных линий ([1]).

Образование искусственного графита при графитации коксов проходит через турбостратную форму. Кроме того, есть основания полагать, что последняя не сразу превращается в графит гексагональной модификации, а сначала образуется ромбоэдрическая структура, переходящая впоследствии в гексагональную. Упорядочение атомов углерода в структуру графита сопровождается изменениями параметров a и c ([13]).

Методика и результаты измерений. Цель настоящего исследования состояла в изучении влияния температуры обработки на графитирование нефтяных и пекового коксов. Для исследования был использован в основном термоэлектрический метод.

Исходная масса приготовлялась из смеси кокса со связующим (пеком). Затем она продавливалась через мундштук с диаметром очка 10,4 мм, и из полученных кружков нарезались образцы длиной в 200 мм. Начальные условия приготовления образцов и их термическая обработка были для всех углеродистых материалов одинаковыми. Обжиг образцов производился в электрической печи сопротивления мощностью до 50 квт, позволявшей получать температуру до 2600°. Температура обработки замерялась через каждые 15 мин. До температуры 1400° измерение производилось термопарой платина — платинородий, более высокие температуры измерялись оптическим пирометром.

Погрешность в измерениях температур выше 2000° оценивалась в 2—3%. Выдержка при выбранной температуре составляла 2 часа. Скорость

подогрева для разных температур графитации оставалась постоянной. Образцы, графитируемые при желаемой температуре, предварительной термической обработке не подвергались. Наряду с измерением термосилы, проводилось измерение электрического сопротивления, плотности и зольности по общеизвестным методикам. Численные значения свойств для каждой температуры обработки были получены по данным для трех образцов. Измерение термоэдс проводилось при комнатной температуре по отношению к меди. ТЭДС не оставалась постоянной. Согласно принятому правилу знаков для термосилы, медь считалась отрицательной по отношению к испытываемому веществу, если ток в горячем спае был направлен от меди к углеродистому образцу.

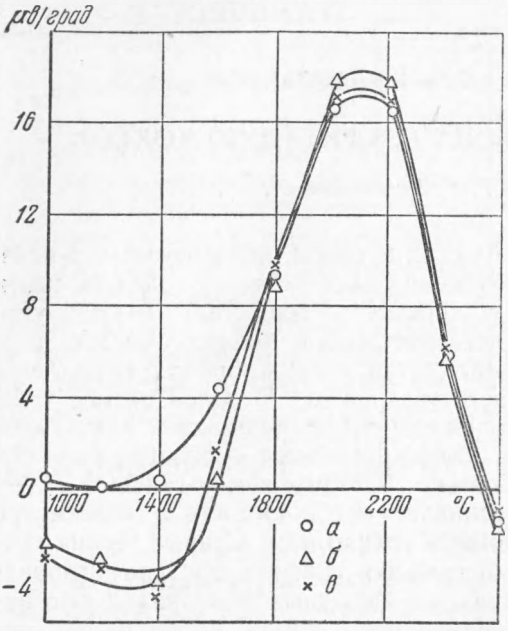


Рис. 1. Зависимость ТЭДС от температуры графитирования: *а* — пиролизный кокс, *б* — крекинговый кокс, *в* — пековый кокс

На рис. 1 представлена зависимость термосилы от температуры графитирования для исследуемых материалов. Полученные результаты позволяют выделить в процессе графитации три области. В первой области, простирающейся от 1000 до 1400°, ТЭДС всех испытуемых веществ падает. Во второй области, занимающей интервал температур от 1400 до 2100°, ТЭДС возрастает с повышением температуры обработки. Третья область — от 2100 до 2600° — представлена спадающим участком кривой ТЭДС, причем у образцов, обработанных при 2600°, ТЭДС становится уже отрицательной по отношению к меди.

Кроме указанных общих черт, присущих всем трем коксам, обнаруживаются их некоторые индивидуальные особенности, проявляющиеся в различии величины и знака ТЭДС в интервале температур 1000—1600°. Пиролизный кокс в этом интервале температур дает ТЭДС с положительным знаком (верхняя кривая), два других кокса — с отрицательным. Среди образцов из крекингового кокса, обработанных при 1600°, встречались такие, у которых ТЭДС была равна нулю.

Из приведенных кривых видно, что наибольшие изменения ТЭДС наблюдаются у образцов из пекового кокса (нижняя кривая) а наименьшие — у пиролизного. Последний как бы более инертен, чем два других. Слагающие его структуры связаны, повидимому, прочнее между собой, чем это имеет место для пекового и крекингового коксов.

Аналогичная зависимость получена Лобнером ([9], [10]) для образцов, приготовленных из нефтяного кокса. Его данные сходны с полученными нами для пиролизного кокса. Хотя методика измерения термосилы в опытах Лобнера и наших была различной, мы полагаем, что полученные различия в ее величине связаны с различием в режимах термообработок.

Зависимость электрического сопротивления образцов от температуры графитации изображена на рис. 2. Здесь мы видим, что сопротивление исследуемых материалов уменьшается с повышением температуры графитирования. В интервале температур 1000—1400° в углеродистом материале идут процессы карбонизации и ароматизации. Разнообразные углеводородные соединения, прочно связанные с атомами углерода, нахо-

дящимися в шестиугольных атомных слоях, разлагаются; выделившиеся при этом атомы углерода циклизуются. Это ведет к некоторому падению электрического сопротивления. В температурном интервале 1400—2200° сопротивление почти не изменяется. Дальнейшее повышение температуры графитирования сопровождается резким падением электрического сопротивления. Образцы, подвергнутые графитации при температуре 2600°, показали сопротивление примерно в три раза меньшее, чем обработанные при 2200°.

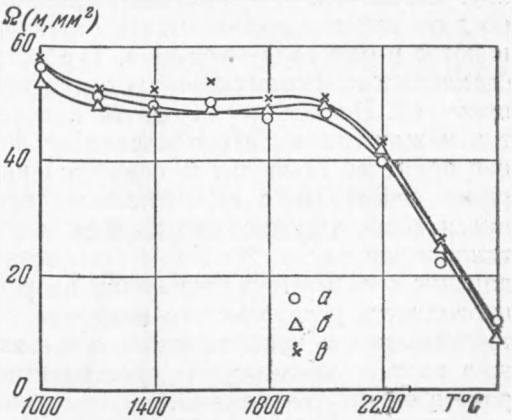


Рис. 2. Зависимость электрического сопротивления от температуры обработки: *а* — пиролизный кокс, *б* — крекинговый кокс, *в* — пековый кокс

По мере повышения температуры термообработки плотность графитируемых веществ возрастает в пределах от 1,97 до 2,20 г/ см³. Значения плотности при данной температуре были несколько различными в зависимости от используемых коксов. Возрастание плотности с температурой носит монотонный характер и не дает возможности выделить отдельные стадии процесса графитации.

Как и следовало ожидать, зольность углеродистых образцов уменьшается с повышением температуры обработки. Опытные данные, соответствующие температурам до 2000—2200°, были неустойчивыми и давали большой разброс точек. Образцы, графитированные при температурах 2400—2600°, имели зольность в несколько сотых процента. Эти результаты хорошо воспроизводились.

Обсуждение результатов. Полученные результаты можно объяснить, исходя из следующих представлений о процессе графитации. Как мы видели, рентгенографические и электронографические исследования показали, что в углеродистом веществе, обработанном при довольно высоких температурах, не наблюдается трехмерной структуры графита. Вещество находится при этом в трубостратном состоянии. Только с температур 2100° начинается переход в кристаллическое состояние с изменением параметра *c*. Возникновение структуры графита сопровождается резким изменением свойств графитируемого вещества. По характеру упорядочения атомов углерода в процессе графитирования следует выделить три стадии.

Первая протекает при температурах примерно от 1000 до 1400°. На этой стадии происходит разложение остатков органических соединений, испарение адсорбированных веществ, присутствующих в углеродистом материале, в результате чего происходит повышение плотности и электропроводности (рис. 2). Термосила на этой стадии уменьшается. Первая стадия характеризуется ростом двухмерной упорядоченности с повышением температуры карбонизации.

Вторая стадия протекает в интервале температур 1400—2100°. Здесь наблюдается дальнейшее упорядочение атомов углерода в более совершенную структуру. Наряду с ростом монослоев, идет процесс упорядочения их в пакеты. Разориентированная или, как ее иногда называют, нерегулярная часть углеродистого вещества при этом уменьшается. На этой стадии ТЭДС резко возрастает. На электрическое сопротивление процессы второй стадии существенного влияния не оказывают ввиду того, что хорошая электропроводность вещества связана с трехмерным упорядочением атомов углерода в структуру графита.

Начиная с 2100°, в углеродистом материале протекает третья стадия. Здесь наблюдается интенсивное падение термосилы и электрического сопротивления и увеличение плотности. На этой стадии, собственно, и начинает возникать трехмерная структура графита, т. е. начинается интенсивный рост его кристаллов. Монослои графита, разориентированные вокруг нормали к ним, начинают закономерно ориентироваться относительно друг друга и образовывать структуру графита. Пакеты слоев превращаются в кристаллы графита. Турбостратное состояние переходит в кристаллическое. Возникновению структуры графита способствует испарение примесей. Последние находятся как на поверхности, так и внутри пакетов между слоями и обусловливают пониженную проводимость. Испарение примесей приводит к освобождению валентностей атомов углерода, ранее связанных с валентностями примесных атомов. Освободившиеся валентности взаимно насыщаются и образуют межплоскостную связь металлического типа. В связи с этим возникают «косые» атомные плоскости, дающие соответствующие линии на рентгенограммах. При этом электропроводность углеродистого вещества резко увеличивается. Так как электропроводность графита вдоль оси *c* является наименьшей, то она и должна расти с увеличением пространственного упорядочения атомов углерода в структуру графита.

Для проверки предположения о том, что спадание ТЭДС и увеличение электропроводности и плотности вещества на третьей стадии связаны с возникновением структуры графита, были проведены опыты с порошками, приготовленными из тех же углеродистых материалов. Порошки также были подвергнуты различным температурным обработкам. Кривые для ТЭДС порошков оказались аналогичными кривым, полученным для монолитных образцов. Различие сказывается лишь в величине ТЭДС. При одинаковых температурных обработках термосила порошков из коксов неизменно была выше, чем у монолитов. Из предположения о том, что падение ТЭДС связано с образованием структуры графита, вытекает, что разрушение этой структуры должно повлечь за собой возрастание ТЭДС углеродистого вещества. Опыт показал, что действительно диспергирование порошков, обработанных при температурах выше 2100°, всегда сопровождается значительным ростом ТЭДС, в то время как порошки, обработанные при более низких температурах и диспергированные аналогичным образом, этим свойством не обладали.

В заключение отметим, что изменение длительности термообработки в пределах от 1 до 7 час. при температуре от 2000 до 2600° существенным образом на величине ТЭДС не сказывается. Таким образом, время выдержки при наивысшей температуре может быть очень малым. При рассмотрении вопросов интенсификации процесса графитации предельные значения длительности термообработки должны в первую очередь определяться допустимыми скоростями нагрева и охлаждения углеродистых масс, а не временем пребывания последних при наивысшей температуре.

Челябинский институт
механизации и электрификации
сельского хозяйства

Поступило
19 II 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. И. Касаточкин, Изв. АН СССР, ОТН, № 9 (1951). [2] В. И. Касаточкин, Э. Ю. Золотаревская, Б. Ф. Лукин, Изв АН СССР, сер. физ., 17, № 2 (1953). [3] R. E. Franklin, Acta Cryst., 3, 107 (1950). [4] В. И. Данилов, А. М. Зубко, ДАН, 82, № 3 (1952). [5] В. И. Данилов, А. С. Сериков, ДАН, 83, № 1 (1952). [6] B. E. Warren, Phys. Rev., 59, 693 (1941). [7] J. Biscoe, B. E. Warren, J. Appl. Phys., 13, 364 (1942). [8] A. H. White, L. H. Germer, J. Chem. Phys., 9, 492 (1942). [9] E. E. Loebnert, Phys. Rev., 82, 764 (1951). [10] E. E. Loebner, Phys. Rev., 84, 153 (1951). [11] D. Wilm, U. Hofmann, Koll. Zs., 70, 21 (1935). [12] З. Г. Пинскер, Усп. химии, 8, № 12 (1939). [13] G. E. Bacon, Acta Cryst., 3, 137 (1950).