

ТОНКАЯ СТРУКТУРА КОКСА ИЗ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА, ОКИСЛЕННОГО НА ПОВЕРХНОСТИ ПЕНОГРАФИТА

А.В. Дмитриев¹, О.М. Шанина¹, Б.А. Кульницкий²

¹ Челябинский государственный университет, г. Челябинск,

² Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов (ТИСНУМ), г. Троицк, Московская обл.

Приведены результаты исследования тонкой структуры кокса, полученного на основе каменноугольного пека, окисленного в тонких слоях на поверхности стенок пузырьков пенографита. Смесь пека и пенографита (8 %) после окисления размалывали и из полученного порошка прессовали заготовки, которые при обжиге набрали плотность 1,5 г/см³ за счет усадки. Толщина стенок пузырьков пенографита составляет 5 нм, толщина слоев пекового кокса между стенками пузырьков в материале заготовок на порядок больше. Тонкую структуру кокса исследовали методами рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Пики линий 002 – узкий для пенографита и широкий для обожженного кокса – характеризуют структуру материала как двухфазную, наблюдается уширение линии 002 кокса в сторону малых углов. Структура кокса в составе обожженных заготовок образована единичными графитоподобными слоями ограниченного размера. Единичные слои искривлены и образуют замкнутые полидисперсные фуллереноподобные и глобулярные структуры с размером глобул до 20 нм. Слои пекового кокса спекаются со стенками пузырьков пенографита без растрескивания. На поверхности стенок пузырьков пенографита обнаружены последовательности из многослойных луковичных структур размером до 5 нм. Предложен механизм деструкции окисленного пека при образовании глобулярных неграфитируемых структур. В процессе коксования ароматические молекулы из соседних слоев соединяются углерод-углеродными химическими связями в изогнутые графитоподобные слои. Искривления синтезируемых вблизи стенок графитоподобных слоев возможны в направлении от стенок пузырьков, что способствует образованию луковичных структур.

Ключевые слова: кокс; пенографит; каменноугольный пек; окисление; слой; турбостратная структура; просвечивающий электронный микроскоп; замкнутые глобулярные структуры; луковичные структуры.

Введение

Каменноугольный пек в технологических целях окисляют кислородом воздуха для увеличения температуры размягчения, окисленный продукт – высокотемпературный пек – используют при получении пекового кокса. Также окисление используют для отверждения пекового волокна после его выхода из фильеры. Процессы диффузии при окислении пекового волокна затруднены, так что волокно диаметром порядка 10 мк окисляется неоднородно от поверхности к центру [1, 2]. Перспективным для увеличения выхода по углероду и расширения ассортимента получаемых на основе каменноугольного пека углеродных материалов является окисление каменноугольного пека на поверхности стенок пузырьков в вермикулитивных частицах пенографита, или термически расширенного графита. Стенки пузырьков состоят из тонких листочков, образованных при термическом расширении слоистого соединения графита с серной кислотой в ходе термического удара. В стенках пузырьков пенографита слои переходят из одной стенки в другие, что скрепляет их внутри частиц. При смешивании с порошком пенографита расплав каменноугольного пека самопроизвольно впитывается внутрь вермикулитивных частиц и

распределяется тонкими слоями по поверхности стенок пузырьков [3, 4]. После смешения с пеком его тонкие слои утолщают стенки пузырьков и не закрывают сквозную пористость частиц при снижении содержания пенографита до 8 % от массы смеси. Подготовленную шихту после окисления пека в составе смеси используют для получения углеродного материала. Технология включает размол, прессование из полученного порошка заготовок, их обжиг и графитацию. При температурах окислительной обработки шихты в интервале от 250 до 300 °С получают плотный и прочный углеродный материал. При температуре окисления менее 250 °С после коксования получают низкоплотный пористый материал, нагрев при окислении выше 300 °С вызывает снижение плотности материала. Установлено, что полученный углеродный материал имеет слоистую структуру, слои пекового кокса имеют толщину 60 нм, что более чем на порядок превышает толщину стенок пор пузырьков пенографита, составляющую 5 нм [5, 6]. Межплоскостное расстояние графитированного пекового кокса в составе углеродного материала составляет 0,34 нм, и увеличено относительно межплоскостного расстояния 0,3354 нм у монокристалла графита.

Экспериментальная часть

Для исследования тонкой структуры слоев обожженного кокса между стенками пузырьков пенографита в качестве образцов использовали углеродный материал, полученный согласно [3] с окислением пека в тонких слоях на поверхности стенок пузырьков пенографита при $\sim 275^\circ\text{C}$. Характеристика исходных материалов также приведена в [3], это применяемый в электродной промышленности среднетемпературный каменноугольный пек производства ММК, и порошок пенографита, полученного термическим ударом окисленного графита ОГ4, выпускаемого на основе природного явнокристаллического графита Тайгинского месторождения. Заготовки, спрессованные из прошедшей окислительную обработку и измельченной смеси, обжигали и графитировали в промышленных условиях электродного производства.

Прочность и плотность материала после обжига и после графитации, определенные по стандартным методикам, приведены в табл. 1.

Прочность обожженного материала значительно превышает прочность графитированного, после графитации возрастают d_k и в меньшей мере d_i . Графитированный материал газонепроницаем, и разница между d_k и d_i соответствует открытию внутрислоевых пор после размола для получения порошка для измерения d_i .

Для характеристики тонкой структуры кокса в составе углеродного материала использовали методы просвечивающей электронной микроскопии

и рентгеноструктурного анализа. Для съемок дифрактограмм использовали дифрактометр ДРОН 2 с медным анодом и цифровой записью интенсивности отраженных лучей. Для исследования методом просвечивающей электронной микроскопии использовали электронный микроскоп JEM 2010. Дифрактограммы, снятые на порошках обожженного и графитированного материалов (рис. 1), типичны для углеродных материалов с невысокой степенью упорядоченности; отсутствуют линии, характерные для трехмерно упорядоченного графита. У обожженного материала на широкий пик линии 002 накладывается очень узкий пик, отнесенный к пенографиту. В обожженном материале от фазы пенографита линий, кроме узкого пика 002, нет; в графитированном слабые пики линий 004, 110 и 112 соответствуют графитированному пековому коксу. Четких линий от косых плоскостей трехмерно упорядоченной решетки графита практически не наблюдается. Отдельно линия 002 обожженного материала приведена на рис. 2. Пик этой линии сильно размыт, видно сильное диффузное уширение в сторону малых углов. Также виден сдвинутый в сторону больших углов острый пик пенографита, площадь пика значительно меньше площади сильно размытой линии 002 пекового кокса. Специально проведенные рентгенографические исследования графитированного материала показали, что отдельная линия 002 пенографита на фоне более интенсивной линии 002 графитированного пекового кокса не выделяется.

Таблица 1

Прочность на сжатие ($\sigma_{\text{сжатие}}$), кажущаяся (d_k) и пикнометрическая (d_i) плотности углеродного материала после обжига и после графитации

Показатели качества обработанных образцов	Термическая обработка образцов	
	Обжиг, 1200°C	Графитация, $>2500^\circ\text{C}$
$\sigma_{\text{сжатие}}$, МПа	130	75
d_k , г/см^3	1,5	1,6
d_i , г/см^3	1,817	1,876

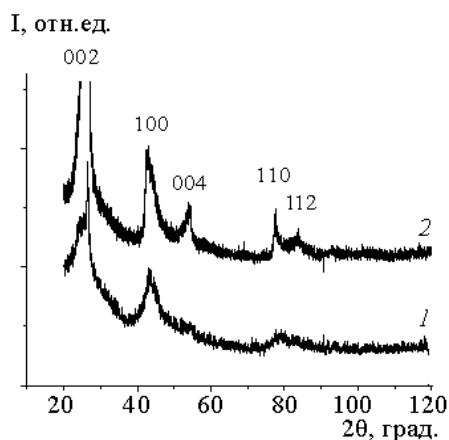


Рис. 1. Дифрактограммы обожженного и графитированного углеродных материалов: 1 – обожженный материал, 2 – графитированный материал

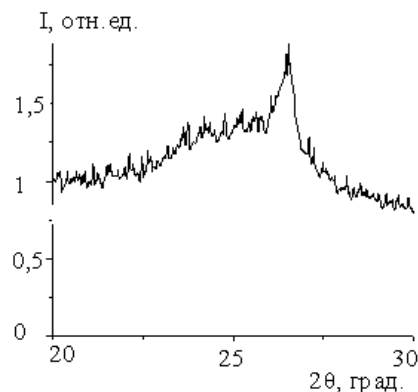


Рис. 2. Профиль линии 002 обожженного углеродного материала

Таблица 2

Межплоскостное расстояние d_{002} и размеры ОКР
в обожженном углеродном материале

Фаза материала	d_{002} , нм	L_a , нм	L_c , нм	Расчетное число слоев
Пенографит	0,335	–	17,3	50
Пековый кокс	0,348	3,25	2	6

Результаты расчета межплоскостных расстояний, размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и расчетное число слоев в пакетах углеродного материала пекового кокса и пенографита приведены в табл. 2.

Величина d_{002} и размеры ОКР вдоль L_a и поперек L_c слоев пекового кокса в составе обожженного углеродного материала соответствуют данным [2, 8] для этих величин у неграфитируемых углеродных материалов. У пенографита величина d_{002} соответствует монокристаллу графита. Расчетная величина L_c пенографита соответствует 50 слоям графита, это значительно больше толщины стенок пузырьков пенографита в 15 слоев согласно приведенным в [5] данным, полученным с использованием интегрального метода. При этом увеличению толщины стенок пузырьков пенографита вследствие слипания препятствуют слои пекового кокса на поверхности стенок. Можно также полагать, что рассчитанная величина L_c , соответствующая высоте пакетов в количестве 6 графитоподобных углеродных слоев в обожженном коксе, является завышенной величиной.

Тонкую структуру упаковки слоев графита в обожженном углеродном материале исследовали с использованием просвечивающего электронного микроскопа. Использование образцов обожженного материала более удобно, чем графитированных, так как при графитации происходит перестройка структуры, что выявлено рентгенографическим исследованием. Кокс окисленного каменноуголь-

ного пека образован графитоподобными слоями, как это видно на рис. 3 и 4. Заполнения слоями образованы в виде замкнутых вытянутых глобулярных образований длиной до 10 нм (см. рис 3). Характерно, что глобулярная структура образована сильно искривленными единичными слоями, практически нет многослойных замкнутых линий. Общая направленность глобул слабо выражена. Внутри оболочечных структур также наблюдаются единичные слои. Микропоры можно выделить как уширения межплоскостных пространств при несовпадении кривизны соседних слоев. Несколько отличается от фуллереноподобной структуры глобулярная структура кокса с пакетной упаковкой слоев. В такой структуре глобулы по структуре приближаются к искривленным пакетам протяженностью до 20 нм (см. рис. 4). Участки с пакетной упаковкой имеют общую ориентацию в выделенном образце, продолжения слоев при контакте пакетов не наблюдается. Максимальная толщина изогнутых пакетов в пековом коксе доходит до 5–6 слоев только в единичных случаях (см. рис. 4). В основном наблюдаются искривленные и не параллельные в пределах общего расположения единичные слои, и изогнутые пакеты в основном окружены замкнутыми внешними слоями.

Направленная ориентация графитовых слоев в коксе вблизи поверхности стенок пор не выявлена. Особенностью приповерхностных участков является наличие онионоподобных, или луковичных слоистых структур, расположенных в виде цепоч-

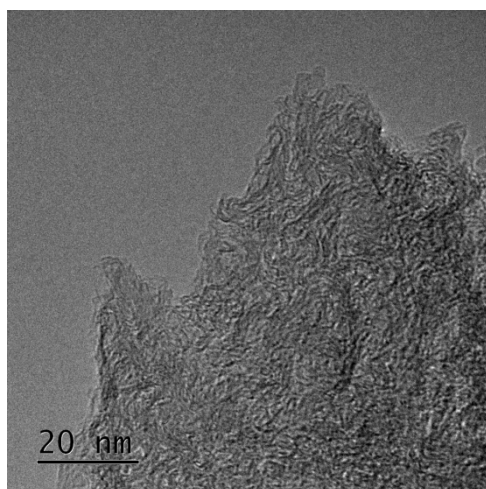


Рис. 3. Структура кокса в составе углеродного материала с замкнутыми микрообъемами

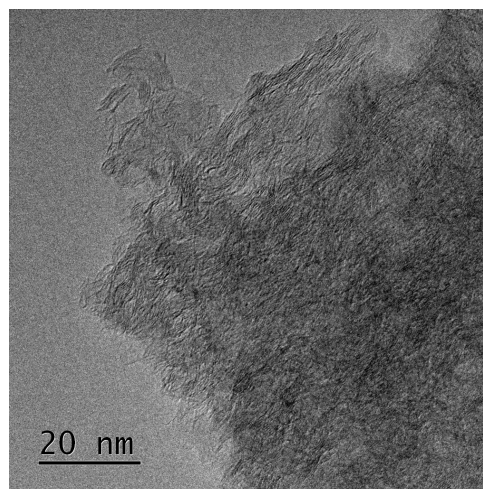


Рис. 4. Структура кокса в составе углеродного материала с пакетной упаковкой слоев в микрообъемах

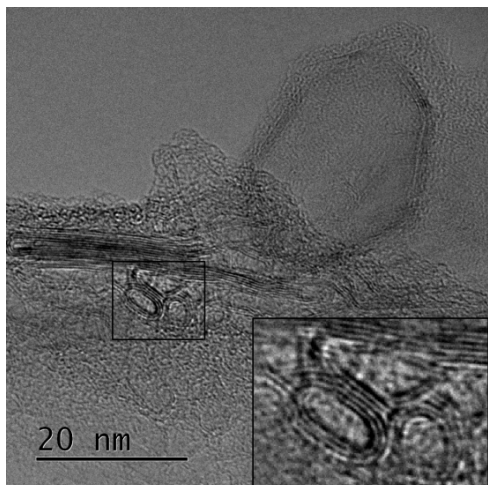


Рис. 5. Луковичные структуры на поверхности фрагмента стенки пузырька пенографита

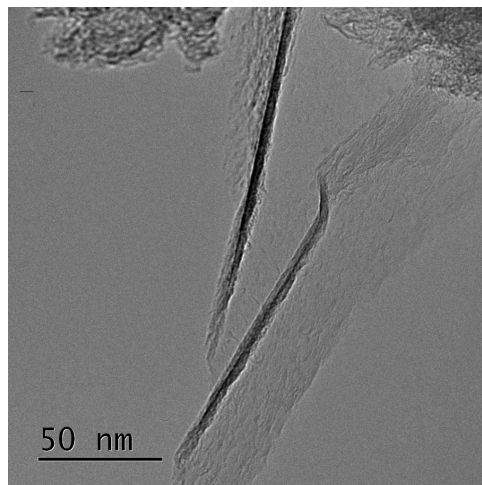


Рис. 6. Отдельные листочки ТРГ, выделенные из структуры обожженного углеродного материала

чек (рис. 5). Характерной особенностью луковичных структур является овальная форма, овалы вытянуты вдоль поверхности стенок пузырьков. Размер отдельной луковичной структуры достигает 6,5 нм вдоль наибольшего размера овала и наименьший размер 4,4 нм. Эта луковичная структура содержит до 6 слоев, межслоевое расстояние в луковичной структуре практически совпадает с межслоевым расстоянием в фрагменте стенки пузырька. После выделения фрагментов стенок пузырьков из состава материала при приготовлении образцов они имеют более 10 параллельно упакованных слоев (см. рис. 5). На поверхности стенок не наблюдается прикрепленных фрагментов со структурой пекового кокса, как видно из рис. 6. При этом сами стенки способны плавно изгибаться без разрушения в месте изгиба, на краях стенок видна бахрома.

Наличие цепочек луковичных структур нанометрового размера в коксе каменноугольного пека вблизи поверхности стенок пузырьков, можно полагать, улучшает скрепление кокса со стенками. Отслоения пекового кокса от стенок пузырьков пенографита, а также трещин растрескивания в области контакта этих фаз на снимках не выявлено.

Обсуждение результатов

Рентгеноструктурные исследования и съемки с использованием просвечивающего электронного микроскопа характеризуют структуру исследуемого углеродного материала как своеобразного углеродного по составу композита, состоящего из различных графитоподобных формообразований, что соответствует составу шихты и химическим процессам при деструкции неоднородно окисленного пека. Коксование сжатых слоев окисленного пека происходит на стенках пузырьков пенографита в тонких пленках, это обеспечивает чередование слоев пекового кокса и стенок пузырьков пенографита. После коксования окисленного пека об-

разовалась трудно графитируемая углеродная структура, что видно по отсутствию в графитированном материале трехмерного упорядочения (см. дифрактограмму 2 рис. 1). При этом линии, соответствующие трехмерной графитовой структуре пенографита, ослаблены из-за его малой доли в составе шихты. Тонкая структура кокса образована искривленными графитоподобными слоями, образующими полидисперсные замкнутые структуры, отличающиеся по характеру искривления слоев (см. рис. 3–6). Второй, меньшей по объему фазой является пенографит со слоистой структурой, унаследованной от кристаллов природного графита. Следует отметить, что в пековом коксе многослойные пакеты методом просвечивающей электронной микроскопии выявляются в единичных местах (см. рис. 3 и 4), их длина не велика и многослойные участки не связаны со слоями в составе стенок пузырьков пенографита. Неграфитируемость пекового кокса, прослоенного стенками пузырьков пенографита, проявляется в таких свойствах как малая величина d_i и увеличенная $\sigma_{\text{сжатие}}$.

Плотность и прочность исследуемого материала характеризуют его отличие от традиционных углеродных материалов, получаемых по углеродкерамической технологии. Исследуемый материал газонепроницаем, но величина d_i возрастает относительно d_k и далеко не достигает табличной плотности графита у графитируемых коксов, составляющей 2,20–2,22 г/см³. Это отнесено к частичному открытию внутренних пор в результате размолла для получения порошка для проведения пикнометрических измерений [6]. Часть внутренних микропор после размолла остается закрытой, что характерно для неграфитируемых материалов. При этом в результате графитации величина d_i практически не снижается (см. табл. 1), и внутренние микропоры не раскрываются, что свидетельствует о незначительной перестройке в слоистой

структуре пекового кокса при графитации. Интересно сравнить приведенные в табл. 1 величины d_k и $\sigma_{\text{сжатие}}$ исследуемого материала с данными для конструкционных графитов на основе нефтяного кокса: прокаленного (МГ) и непрокаленного (МПГ6) [7]. Величина d_k (1,48–1,6 г/см³) у МГ соответствует исследуемому материалу, а $\sigma_{\text{сжатие}}$ составляет 26,5 МПа, что приблизительно в три раза меньше. Материал МПГ6 по величине d_k (1,72–1,85 г/см³) более плотный, чем исследуемый, а по прочности (75 МПа) эти материалы сравнимы. Это соответствует увеличению прочности материала целым рядом факторов – неграфитируемости пекового кокса в составе материала, его слоистости с наноразмерной толщиной слоев, а также прослоенности кокса стенками пузырьков пенографита.

Исследуемый углеродный материал соответствует по прочности конструкционному графиту, но является макроизотропным структурно неоднородным материалом, со структурой, близкой к анизотропному поликристаллу. В его составе преобладает на 90 % структура пекового кокса, подобная стеклоглероду. Кокс прослоен листочками расщепленного монокристалла природного графита, и толщина слоев соответствует наноматериалу. Глобулярная структура кокса обеспечивает когезионную прочность спекания слоев в прослоенных коксом и сжатых частицах пенографита, сами частицы пространственно разориентированы, и спекаются в компактный углеродный материал без видимых трещин температурного растрескивания.

Условие сохранения сплошности материала при деструкции пекового кокса приводит к усадке в процессе коксования. Так как размеры замкнутых структур из графитовых слоев в составе пекового кокса невелики, то концентрации усадочных напряжений локализованы в их объеме, и после коксования образуется прочный материал. Этапы формирования структуры материала пекового кокса можно обозначить как распределение молекул в слоях при смешении с пенографитом, образование укрупненной молекулярной структуры в слоях после окисления, и образование компактного углеродного материала после коксования. Равномерное по толщине распределение пека, можно полагать, связано с ориентацией молекул параллельно поверхности стенок пузырьков. Процессы укрупнения многокольчатых молекул при окислении в интервале температур 250–300 °С проходят в виде дегидрополиконденсации. Можно полагать, при укрупнении не изменяется слоевое расположение молекул, и процессы укрупнения проходят в отдельных слоях. При коксовании возможно химическое взаимодействие между молекулами в соседних слоях, что приводит к образованию искривленных и замкнутых глобулярных структур из графитоподобных слоев. Флуктуации в пространственном расположении и в размерах молекул в

исходном пеке приводят к различию в размерах образующихся при коксовании структур в составе кокса. Также неоднородность материала обусловлена процессами массопереноса при окислительной обработке шихты. Неоднородность окисления возникает из-за локальных различий подвода кислорода и отвода продуктов окисления по толщине слоев шихты и в отдельных слоях пека внутри червеобразных частиц пенографита.

Достигнутый после окисления в интервале температур 250–300 °С размер укрупненных молекул обеспечивает их подвижность при размягчении, можно полагать, за счет сохранения более мелких молекул. Отдельные многокольчатые молекулы из соседних слоев при деструкции в ходе коксования объединяются с образованием фуллереноподобных структур, как это видно на рис. 3. В исходном среднетемпературном каменноугольном пеке размер наиболее крупных молекул достигает 30 гексагональных колец, так как при массе в 2500 а.е.м. они содержат приблизительно 100 атомов углерода [9]. Это количество превышает число атомов в фуллерене C₆₀, и искривление при объединении таких фрагментов приводит к образованию более крупных, чем фуллерены, глобулярных структур. При химическом взаимодействии с молекулами из соседних слоев пакетная форма может сохраниться, но пакеты получаются искривленными и не параллельными в своей массе, как это видно на рис. 4. Разупорядоченность в упаковке графитоподобных слоев сохраняется после графитации материала. Это проявляется в увеличении межплоскостного расстояния. Также в глобулярных структурах образуются закрытые микропоры, и эти два признака определены как характерные для неграфитируемых материалов [7, 8]. Увеличение температуры окисления до 350 °С – 450 °С приводит к более полной дегидрополиконденсации и настолько плотной упаковке макромолекул, что после коксования материал графитируется [6]. Это свидетельствует о сохранении слоистости при окислении пека в тонких слоях.

Отдельно представляет интерес выделение условий, обеспечивающих получение ониоподобных, или луковичных унимодальных структур в коксе вблизи поверхности стенок пузырьков пенографита. При расположении ароматических молекул слоями на поверхности стенок пузырьков пенографита изгиб слоев возможен только в сторону от поверхности. Однородность размера молекул приводит к определенной унимодальности поперечных размеров луковичных структур. Их вытянутость вдоль стенок пузырьков может быть объяснена слоистостью в начальном расположении многокольчатых молекул пека. Отметим, что образование луковичных структур наблюдается в графите, подвергнутом воздействию высоких давлений и температур, а также при росте из продуктов сублимации графита [10]. Можно полагать, для обра-

зования луковичных структур необходимо образование подвижных многокольчатых фрагментов графитовых плоскостей. Подвижность крупных фрагментов и неустойчивость слоистой структуры графита наблюдается при условиях повышенного давления и высокой температуры, используемых при синтезе алмазов. Также известно, что при высоких температурах и давлениях структура графита становится пластичной. Это используется для получения углеродных материалов методом термомеханической обработки. Действие высокой температуры и давления при проведении синтеза алмазов приводит к тому, что при определенных условиях образуются замкнутые луковичные структуры, как более устойчивые слоистые образования. Термическая деструкция при коксовании окисленного пека проходит с его размягчением, и при этом образуются изогнутые графитовые слои, замкнутые глобулярные и фуллереноподобные структуры, в том числе и луковичные структуры.

Таким образом, проведенные исследования тонкой структуры пекового кокса дополняют представления, полученные на основе рентгенографических исследований. Сжатые слои окисленного пека спекаются при размягчении в ходе коксования, так что граница между сжатыми слоями исчезает. Это возможно при химическом взаимодействии между многокольчатыми молекулами из соседних слоев при коксовании, что обеспечивает получение после коксования компактного углеродного материала в отдельных слоях, и в результате этого в заготовках.

Выводы

Кокс в составе материала, полученного из каменноугольного пека, окисленного на поверхности стенок пузырьков пенографита, образован искривленными графитоподобными слоями с присутствием глобулярных структур размером в десятки нанометров, а также мелких фуллереноподобных и луковичных структур. Искривление графитовых слоев с образованием глобулярных структур при коксовании окисленного пека происходит самопроизвольно.

В полученном материале после графитации кокс в его составе не графитируемый и имеет турбостратную структуру. Графитации кокса из окисленного пека препятствует искривленная структура графитовых слоев.

Получение неграфитируемого кокса с глобулярной структурой на основе окисления пека в тонких слоях на поверхности стенок пузырьков пенографита расширяет область применения каменноугольного пека и природного явнокристаллического графита.

Литература

1. Привалов, В.Е. Каменноугольный пек / В.Е. Привалов, М.А. Степаненко. – М.: Металлургия, 1981. – 208 с.
2. Фиалков, А.С. Углерод. Межслоевые соединения графита и композиты на его основе / А.С. Фиалков. – М.: Аспект Пресс, 1997. – 718 с.
3. Пат. 2134656 Российская Федерация. Состав и способ изготовления шихты для изготовления углеродного материала / А.В. Дмитриев. – 1999.
4. Дмитриев, А.В. Научные основы разработки способов снижения удельного электрического сопротивления графитированных электродов / А.В. Дмитриев. – Челябинск: ЧГПУ, 2005. – 198 с.
5. Дмитриев, А.В. Особенности микроструктуры углеродного материала на основе каменноугольного пека, отвержденного на поверхности листочков ТРГ / А.В. Дмитриев // ХТТ. – 2013. – Т. 47, № 6. – С. 54–58.
6. Дмитриев, А.В. Получение углеродного материала с использованием окисления каменноугольного пека на поверхности терморасширенного графита / А.В. Дмитриев // Новые технологии: материалы 9 Всерос. конф. – М.: РАН, 2014. – Т. 3. – С. 20–28.
7. Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Справочник / под ред. В.П. Соседова. – М.: Металлургия, 1975. – 336 с.
8. Franklin, R.E. Crystalline grows in graphitized and nongraphitized carbons / R.E. Franklin // Proc. Royal Soc. Ser. A. – 1951. – Vol. 209. – P. 196–218.
9. Бейлина, Н.Ю. Структурные преобразования пеков при взаимодействии с наполнителями: дис. ... д-ра техн. наук / Н.Ю. Бейлина. – М.: Ниизграфит, 2000. – 271 с.
10. Blank, V.D. Structural peculiarities of carbon onions, formed by four different methods: Onions and diamonds, alternative products of graphite high-pressure treatment / V.D. Blank, B.A. Kulnitskiy, I.A. Perezhogin // Scripta materialia. – 2009. – Vol. 60, no. 6 – P. 407–410.

Дмитриев Антон Владимирович, канд. техн. наук, преподаватель химического факультета, Челябинский государственный университет, admitriev@csu.ru.

Шанина Оксана Михайловна, ассистент кафедры химии твердого тела и нанопроцессов химического факультета, Челябинский государственный университет, oksa_88@mail.ru.

Кульницкий Борис Арнольдович, д-р физ.-мат. наук, заведующий лабораторией, Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов (ТИСНУМ), г. Троицк, Московская обл., bkool@rambler.ru.

Поступила в редакцию 17 ноября 2015 г.

DOI: 10.14529/met160122

FINE STRUCTURE OF COKE RECEIVED FROM COAL TAR PITCH OXIDIZED ON THE GRAPHITE FOAM SURFACE

A.V. Dmitriev¹, admitriev@csu.ru,
O.M. Shanina¹, oksa_88@mail.ru,
B.A. Kul'nitskiy², bkool@rambler.ru

¹ Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russian Federation,

² Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials,
Troitsk, Moscow Region, Russian Federation

The paper presents the research results of the fine structure of coke which was received on the basis of coal tar pitch after oxidation in thin layers on the surface of graphite foam bubble walls. After oxidation the mixture of expanded graphite and pitch (8%) was milled, and workpieces obtained from powder were baked and gained the density of 1.5 g/cm³ due to shrinkage. The thickness of bubble walls is 5 nm, the thickness of pitch coke layers between bubble walls is one order of magnitude greater. The fine structure of coke was examined by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. Peaks of 002 lines, narrow for the graphite foam and broad for the baked coke, show that the material consists of two phases, the coke 002 line is broadened towards small angles. Coke structure in baked workpieces is formed by single graphite-like layers of limited sizes. Separate layers are curved and form a polydisperse fullerene-like and closed globular structure with a globule size up to 20 nm. Pitch coke layers and bubble walls are sintered without cracking. Sequences of onion-like multilayer structures of up to 5 nm were detected on the wall surface of the graphite foam bubbles. The mechanism of oxidized pitch degradation during the formation of globular non-graphitized structures was suggested. During coking aromatic molecules of adjacent layers are joined by carbon-carbon chemical bonds in curved graphite-like layers. Curving of the graphite-like layers synthesized near the walls is possible in the direction from bubble walls thus leading to the formation of onion-like structures.

Keywords: coke, graphite foam; coal tar pitch; oxidation; layer; turbostratic structure; transmission electron microscope; closed globular structures; onion-like carbon structures.

References

1. Privalov V.E. Stepanenko M.A. *Kamennougol'nyy pek* [Coal Pitch]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1981. 208 p.
2. Fialkov A.S. *Uglerod. Mezhsloevye soedineniya grafita i kompozity na ego osnove* [Carbon. Interlayer Compounds of Graphite and Composites Based on It]. Moscow, Aspekt Press Publ., 1997. 718 p.
3. Dmitriev A.V. *Sostav i sposob izgotovleniya shikhty dlya izgotovleniya uglerodnogo materiala* [Composition and Method of Making a Charge for the Manufacture of Carbon Material]. Patent RF, no. 2134656, 1999.
4. Dmitriev A.V. *Nauchnye osnovy razrabotki sposobov snizheniya udel'nogo elektricheskogo soprotivleniya grafitirovannykh elektrodov* [Scientific Fundamentals of the Development of Methods for Decreasing the Resistivity of Graphitized Electrodes]. Chelyabinsk, ChelGPU Publ., 2005. 198 p.
5. Dmitriev A.V. Microstructure Peculiarities of Carbon Materials Based on Coal–Tar Pitch Hardened on the Surface of Thermally Expanded Graphite Flakes. *Solid Fuel Chemistry*, 2013, no. 6, pp. 365–369. DOI: 10.3103/S0361521913060025

6. Dmitriev A.V. [Obtaining of Carbon Materials Using the Oxidation of Coal Pitch on the Surface of Expanded Graphite]. *Novye tekhnologii. Tom 3. Materialy 9-y Vserossiyskoy konferentsii* [New Technologies. Vol. 3. Materials of 9th All Russian Conference]. Moscow, RAS Publ., 2014, pp. 20–28. (in Russ.)

7. Sosedov V.P. *Svoystva konstruktsionnykh materialov na osnove ugleroda (Spravochnik)*. [Properties of Carbon-Based Structural Materials (A Handbook)]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1975. 336 p.

8. Franklin R.E. Crystallite Growth in Graphitizing and Non-Graphitizing Carbons. *Proc. Royal Soc. Ser. A*, 1951, vol. 209, no. 1097, pp. 196–218. DOI: 10.1098/rspa.1951.0197

9. Beylina N.Yu. *Strukturnye preobrazovaniya pekov pri vzaimodejstvii s napolniteljami*. Doct. Diss. [Structural Transformation of Pitches When Interacting with Fillers. Doct. Diss.]. Moscow, 2000, 271 p.

10. Blank V.D., Kulnitskiy B.A., Perezhogin I.A. Structural Peculiarities of Carbon Onions, Formed by Four Different Methods: Onions and Diamonds, Alternative Products of Graphite High-Pressure Treatment. *Scripta Materialia*, 2009, vol. 60, no. 6, pp. 407–410. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2008.11.008

Received 17 November 2015

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Дмитриев, А.В. Тонкая структура кокса из каменноугольного пека, окисленного на поверхности пенографита / А.В. Дмитриев, О.М. Шанина, Б.А. Кульницкий // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2016. – Т. 16, № 1. – С. 149–156. DOI: 10.14529/met160122

FOR CITATION

Dmitriev A.V., Shanina O.M., Kul'nitskiy B.A. Fine Structure of Coke Received from Coal Tar Pitch Oxidized on the Graphite Foam Surface. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2016, vol. 16, no. 1, pp. 149–156. (in Russ.) DOI: 10.14529/met160122