

Е. Ф. Чайка, И. Г. Марясев (✉), А. А. Платонов

ООО «Группа «Магнезит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

УДК 666.769.814:658.562

ГРАФИТ. ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ДЛЯ ОГНЕУПОРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Представлена методика исследования чешуйчатых графитов, применяемая в ООО «Группа «Магнезит» для оценки качества и возможности использования их в производстве углеродсодержащих материалов. Приведены результаты исследования графитов различных месторождений в России, Китае, Бразилии, Индии, Норвегии, Африке. Показана значимость предложенных в соответствии с методикой совершенно новых показателей качества графита и их интерпретация.

Ключевые слова: чешуйчатый графит, свойства графита, методы исследования, гранулометрический состав, размеры чешуй графита, микроструктура чешуй, химический и минеральный составы графита, примеси, термический и рентгенофазовый анализы, зола, степень графитации.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время углеродсодержащие огнеупоры занимают одно из лидирующих мест в производстве огнеупорной продукции. Это связано в первую очередь с наиболее высокой шлако-, металло- и термоустойчивостью данных огнеупоров. Необходимый компонент для производства этих огнеупоров — чешуйчатый графит. Мировой рынок природного чешуйчатого графита очень разнообразен. В него входят Китай, Мексика, Бразилия, Индия, Мадагаскар, Россия и прочие страны. Подавляющая часть глобальных природных запасов сосредоточена в Китае. Низкая себестоимость китайского графита позволяет продавать его по низкой цене, поэтому Китай доминирует на мировом рынке.

Графит разделяют на природный и синтетический. Природный, натуральный графит делится на три вида: чешуйчатый (кристаллический), аморфный (скрытокристаллический) и жильный (из пластовых залежей, жил). Синтетический графит получают из продуктов нефти и угля путем графитизации углерода. Синтетический, или искусственный, графит бывает нескольких видов: пирографит, ачесоновский, рекристаллизованный, доменный, карбидный. Огнеупорную отрасль в первую очередь интересует натуральный чешуйчатый графит.

На первый взгляд, чешуйчатый графит независимо от месторождения является веществом темно-серого цвета с металлическим блеском и различается лишь чистотой (содержанием углерода) и фракционным составом. Тем не менее в зависимости от места добычи графита и способа

его обогащения отмечаются особенности (природа сопутствующих минералов, геометрическая форма и размер чешуй, их способность к окисляемости и др.), от которых напрямую зависит стойкость огнеупоров.

В лаборатории материаловедения ООО «Группа «Магнезит» разработана и внедрена методика тестирования чешуйчатых графитов для контроля качества и выбора наиболее оптимально пригодных марок для производства углеродсодержащих огнеупоров, а также для выявления недобросовестных поставщиков этого сырья, которые намеренно увеличивают содержание углерода и (или) размерность чешуй графита, используя при этом сырье низкого качества. Методика включает следующие исследования:

- определение фракционного состава графита как методом просеивания через сита с использованием как аналитической просеивающей машины (наиболее пригодна для крупно- и среднечешуйчатых графитов), так и лазерного анализатора размеров частиц (наиболее применим для исследования мелкочешуйчатых графитов, коксов). Оба метода исследования фракционного состава сопоставимы по точности получаемых результатов;

- микроскопическое (оптическое, электронное) исследование структуры чешуй и их геометрических параметров (длины, ширины, толщины), которые достоверно не характеризуются при определении фракционного состава графита. Электронная микроскопия по специально разработанным методикам позволяет исследовать структуры чешуй графита, определять общий микронзондовый химический состав проб графита, определять расположение сопутствующих примесных компонентов, их природу, размер и количество. Кроме того, этот метод позволяет выявлять наличие в пробах графита искусственно созданных техногенных чешуй-агрегатов, полу-



И. Г. Марясев

E-mail: imaryasev@magnezit.com

ченных механическим способом при прокатывании более мелкофракционных материалов через валки (далее такого рода чешуи будут называться Fake Flake — поддельные хлопья);

– синхронный термический анализ графитов. Этот метод позволяет определять как общеизвестные нормируемые для графита показатели (влажность, зольный остаток, содержание летучих компонентов и углерода), так и принципиально новые, наиболее полно раскрывающие свойства графита: диапазон выгорания графита (температуру начала и конца выгорания), максимум экзотермического эффекта выгорания графита в окислительной среде. В дальнейшем, например, по максимуму экзотермического эффекта выгорания графита можно судить о величине чешуй графита, об их устойчивости к окислению;

– рентгенофазовый анализ. Одним из важных показателей степени совершенства структуры графита является межплоскостное расстояние d_{002} , на основании положения которого определяется степень графитации g , характеризующая степень приближения реальной структуры графита к идеальной.

Проводимые исследования графита постоянно совершенствуются и расширяются. Комплексное исследование в соответствии с разработанной методикой характеризует графит наиболее полно. Получаемые результаты служат объективной оценкой возможности применения того или иного графита для изготовления углеродсодержащих огнеупоров.

При исследовании и описании графитов нами была использована следующая классификация по величине чешуй: крупночешуйчатый (свыше 200 мкм), среднечешуйчатый (от 100 до 200 мкм) и мелкочешуйчатый (менее 100 мкм) [1]. Внешний вид разночешуйчатых графитов представлен на рис. 1.

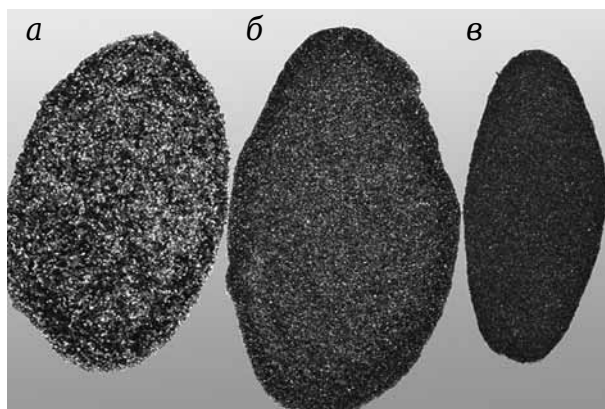


Рис. 1. Внешний вид чешуйчатого графита: *а* — крупночешуйчатый (Мадагаскар, марка +80); *б* — среднечешуйчатый (Мозамбик, марка -100 +200); *в* — мелкочешуйчатый (Китай, марка -197)

В зависимости от размера чешуй (марки) внешний вид графита различен. Так, крупночешуйчатые графиты имеют темно-серый цвет с явно выраженным жирным металлическим блеском, чешуи графита хорошо видны невооруженным глазом. Мелкочешуйчатые графиты от темно-серого до почти черного цвета, металлический блеск практически отсутствует, отдельные чешуи визуально не просматриваются. Среднечешуйчатые графиты занимают промежуточное положение между крупно- и мелкочешуйчатыми графитами, металлический жирный блеск выражен у них слабо.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Гранулометрический состав

Определение гранулометрического состава — важный момент в исследовании графита. От размеров чешуй графита зависит его устойчивость к окисляемости: чем крупнее чешуи, тем выше температура и продолжительнее время окисления. Но это не означает, что всегда требуется использование лишь крупночешуйчатого графита, в некоторых случаях требуется комбинация разнофракционного материала.

Определение гранулометрического состава графита может быть проведено двумя методами: методом механического просеивания через сита и инструментальным методом посредством лазерного анализатора размеров частиц (лазерный гранулометр). Оба метода имеют некоторые ограничения по диапазону размера исследуемых чешуй графита, но оба подходят для исследования среднечешуйчатого графита, получаемые результаты сопоставимы по точности.

Широко известный метод осаждения в жидкости (метод седиментации) не может быть применен к графитам, так как форма их чешуй, как правило, пластинчатая и их осаждение в жидкости под действием силы тяжести происходит не по закону Стокса, применимому к шаровидным частицам, а по сложной траектории.

Метод просеивания через сита с использованием аналитической просеивающей машины фирмы «Retsch» марки AS-200 (рис. 2) оптимален для исследования фракционного состава крупно- и среднечешуйчатого графита. При исследовании мелкочешуйчатого или аморфного графита имеет место агрегация, слипание мелких частиц (>300 меш) и налипание их на сита, что приводит к искажению результатов.

Определены оптимальные условия для проведения испытания методом просеивания:

– время рассева 10 мин на ситах с размером ячеек от >1 мм (<16 меш) до 0,063 мм (>250 меш), амплитуда колебаний 1,1 мм;

– время рассева 20 мин на ситах с размером ячеек от 0,063 (<250 меш) до 0,02 мм (711 меш), амплитуда 1,1 мм.



Рис. 2. Аналитическая просеивающая машина AS-200 фирмы «Retsch»



Рис. 3. Лазерный анализатор размеров частиц «HelosRodos/M» производства фирмы «Sympatec GmbH»

Определение гранулометрического состава с использованием лазерного анализатора размеров частиц «HelosRodos/M» производства фирмы «Sympatec GmbH» (рис. 3) наиболее применимо к мелкочешуйчатым и аморфным графитам, коксам. При этом данный метод имеет приближения, связанные с формой чешуй (частиц) графита. Так, фактор формы для аморфных графитов и коксов равен 1,0, что означает форма близка к шару, а для чешуйчатых графитов 0,1.

Для наглядности и удобства сравнения графитов разных месторождений на основании данных о гранулометрическом составе рассчитываются следующие параметры характеризующие размер частиц (чешуй) графита: D_{10} (10 % частиц графита меньше данного диаметра), D_{50} (50 % частиц меньше данного диаметра), D_{90} (90 % ча-

стиц меньше данного диаметра) и D_{cp} (средний диаметр частиц графита).

В табл. 1 представлены сравнительные параметры, характеризующие размеры частиц графитов, полученные двумя методами — рассевом и лазерной дифракцией. При размерах чешуй более 100 мкм стандартное отклонение между методами в среднем 12 %, при размерах чешуй менее 100 мкм 7,6 %.

Определение геометрических параметров (формы и размеров) чешуй графита

В графитах разных месторождений чешуйки могут значительно различаться по величине, форме, удлинению (отношению ширины к длине) и толщине. Эти различия существенно отражаются на технических свойствах. С одной стороны, чешуи графита, толщина которых

Таблица 1. Параметр размеров частиц графитов месторождений разных стран

Страна	Марка графита	Класс чешуй графита*	Метод просеивания, мкм				Метод лазерной дифракции, мкм			
			D_{10}	D_{50}	D_{90}	средний диаметр	D_{10}	D_{50}	D_{90}	средний диаметр
Мадагаскар	+80	K	154	215	325	278,9	128	205	316	262,6
	-100	M	32	78	119	87,4	15	64	115	74,9
Индия	+194	K	105	169	255	214,0	95	154	248	204,6
	-194	M	32	80	128	93,6	18	66	120	84,3
Мозамбик	+80	K	160	200	240	227,2	160	200	250	225,7
	-100 +200	C	86	107	124	121,5	45	110	125	104,9
Норвегия	+897	K	130	215	345	293,4	Нет данных			
Бразилия	Graflake 94140	C	68	148	250	186,0	» »			
	Grafine 94140	M	40	82	180	109,6	» »			
ЮАР	F95	M	41	90	140	100,8	» »			
	F97	M	43	91	136	104,0	» »			
Россия	+100	C	94	150	242	179,7	78	150	240	174,3
	-100	M	30	42	86	56,4	12	25	68	39,5
Китай	+196	K	100	155	230	210,5	Нет данных			
	-197	M	22	73	130	88,6	17,5	70,0	154	78,8
	-197	M	25	48	120	67,8	6,8	41,3	146,9	59,7
	+891	FakeFlake	210	390	645	325,2	160	380	630	314,8
	C98	FakeFlake	135	293	432	374,0	Нет данных			

* Здесь и далее в таблицах используются сокращения: K — крупночешуйчатый графит; C — среднечешуйчатый; M — мелкочешуйчатый.



Рис. 4. Оптический микроскоп «Axioplan» фирмы «Carl Zeiss»

мала, обладают наибольшей пластичностью [2], что позволяет прессовать более плотные огнеупоры, с другой стороны, наибольшая толщина чешуй делает их более устойчивыми к окислению.

Определение толщины чешуй проводят на оптико-микроскопическом оборудовании. Нами использован универсальный микроскоп «Axioplan» фирмы «Carl Zeiss» (рис. 4). Для определения толщины чешуй графита готовят аншлиф. Пробу графита заливают в жидкотекучую эпоксидную смолу, в процессе отверждения которой чешуи графита под действием силы тяжести оседают и ориентируются параллельно дну формы. После застывания смолы полученный образец распиливают вертикально и полируют плоскость распила. При необходимости в случае плохих осадения и ориентации чешуй готовят два аншлифа с перпендикулярно расположенными относительно оси осадения плоскополированными поверхностями.

Определение длины и ширины чешуй графита проводят в проходящем свете в суспензии

из графита и глицерина. Для этого усредненную представительную пробу графита (ориентировочно 5 мг) помещают на предметное стекло, отделяют необходимое количество материала и вносят в пробу каплю глицерина, затем накрывают покровным стеклом и исследуют.

Все измерения размеров чешуй графита и статистическую обработку полученных данных производят с помощью автоматизированного программного обеспечения «ImagePro-Premier 3.0», фирмы «MediaCybernetics». В табл. 2 представлены геометрические параметры чешуй графита месторождений разных стран. Видно, что наибольшей толщиной чешуй характеризуются крупночешуйчатые графиты естественного природного происхождения.

Так, мозамбикский графит марки +80 имеет наибольшую толщину (до 100 мкм, преобладающий размер 50–60 мкм), далее за ним следуют норвежский и китайский графит марки +196. Наименьшую толщину чешуй в группе крупночешуйчатых графитов имеет мадагаскарский графит марки +80 несмотря на то, что у этого графита самые крупные по длине и ширине чешуи. Мелкочешуйчатые графиты обладают закономерно меньшей толщиной чешуй. В этой группе наименьшей толщиной чешуй обладает графит из России марки -100 (до 25 мкм, чаще до 5 мкм), наибольшей толщиной чешуй — китайский графит марки -197 (до 50 мкм, чаще до 15 мкм). Чешуи FakeFlake характеризуются достаточно большой толщиной — до 140 мкм (+891, Китай). Это связано именно с механизмом их изготовления. В отличие от чешуй естественного происхождения визуально в срезе чешуй FakeFlake параллельность слоев не просматривается (рис. 5).

Таблица 2. Геометрические параметры чешуй графита месторождений разных стран

Страна	Марка графита	Класс чешуй графита	Размеры* чешуй графита, мкм			Отношение длины к ширине
			толщина	длина	ширина	
Мадагаскар	+80	K	6–49 / 28	30–1780 / 350–390	40–820 / 220–240	1,6
	-100	M	1,5–30 / 5	20–360 / 70–90	5–170 / 50–60	1,4–1,5
Индия	+194	K	9–65 / 21	10–900 / 300–320	5–600 / 150–200	1,6–2,0
	-194	M	2–31 / 6	2–320 / 100–120	1–210 / 60–70	1,6–1,7
Мозамбик	+80	K	10–100 / 50–60	170–740 / 400–450	100–380 / 200–250	1,8–2,0
	-100 +200	C	10–70 / 30–35	20–400 / 150–200	10–200 / 120–150	1,2–1,3
Норвегия	+897	K	5–90 / 20–60	40–770 / 240–300	10–480 / 130–190	1,6
Бразилия	Graflake 94140	C	2–70 / 10–20	15–600 / 70–150	15–380 / 60–120	1,3–1,5
	Grafine 94140	M	2–40 / 7–12	10–220 / 40–90	5–160 / 30–70	1,4–1,5
ЮАР	F95	M	2–35 / 10–20	10–420 / 60–110	5–270 / 40–80	1,5–1,7
	F97	M	2–35 / 10–20	5–320 / 80–110	5–230 / 40–80	1,4–1,6
Россия	+100	C	10–60 / 20–30	10–700 / 250–300	10–600 / 150–180	1,6–1,7
	-100	M	1–25 / 5	5–200 / 30–60	1–100 / 20–40	1,4–1,6
Китай	+196	K	10–80 / 25–40	40–750 / 250–350	30–450 / 140–220	1,6–2,0
	-197	M	1–50 / до 15	3–500 / 60–110	1–180 / 30–60	1,3–2,2
	-197	M	1–42 / до 10	0,5–240 / 15–40	0,2–140 / 10–30	1,3–1,7
	+891	FakeFlake	2–140 / 30–80	10–1400 / 500–700	5–900 / 400–500	1,2–1,4
	C98	FakeFlake	10–90 / 25–40	20–760 / 270–350	20–580 / 180–240	1,3–1,5

* Числитель — пределы значений, знаменатель — преобладающее значение.

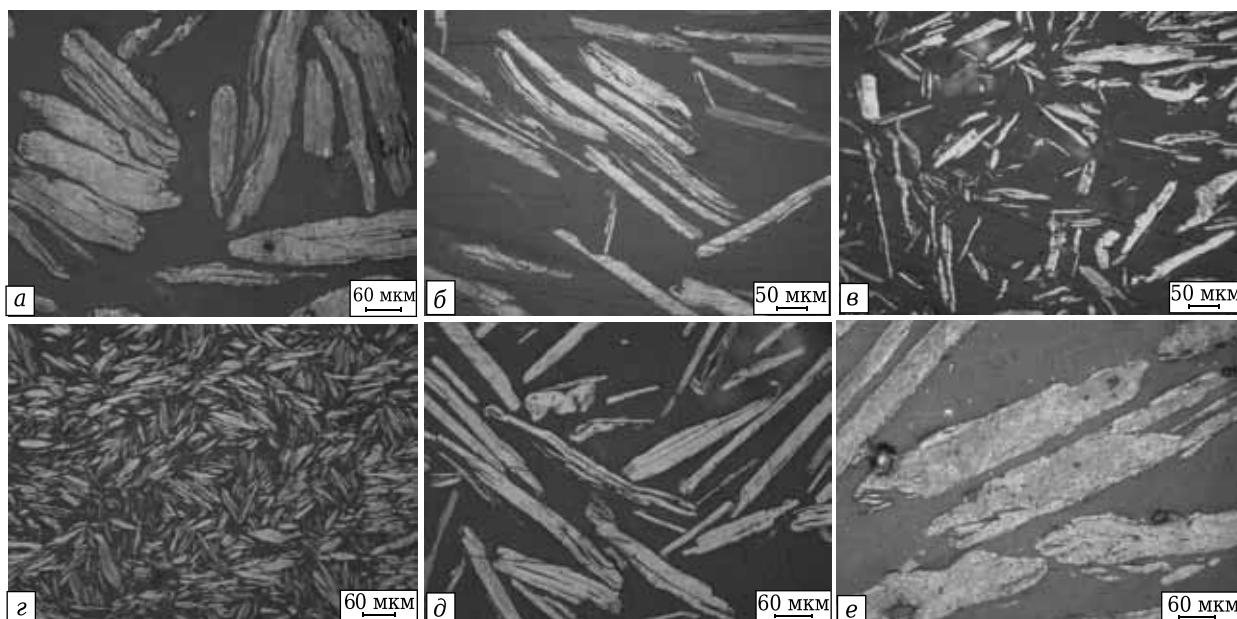


Рис. 5. Срезы чешуй графита, залитых в эпоксидную смолу (оптический микроскоп). Графит марки: а — +80, Мозамбик; б — +80, Мадагаскар; в — -197, Китай; г — -100, Россия; д — +100, Россия; е — +891, FakeFlake, Китай. Свет отраженный. $\times 200$

Исследование структуры чешуй графита

Структура чешуйчатого графита также немало важный критерий в выборе сырья для производства огнеупоров, так как и от структуры графита зависят их свойства. Определение структуры чешуй графита проводили с помощью электронного сканирующего микроскопа «Tescan» серии Vega 3 (Чехия), оборудованного микрозондовым спектральным детектором «X-Max80» фирмы «Oxford Instruments» (Англия). Микроскоп показан на рис. 6. Для этого графит наносят на токопроводящую углеродную клейкую ленту и рассматривают непосредственно на ней в высоком вакууме.

Нами было проведено исследование большого количества графитов разных месторождений. При этом из всего многообразия чешуй графита одним из основных факторов, на который всегда следует обращать внимание, является природа происхождения чешуй графита, а именно природный графит или техногенный типа FakeFlake.

Естественные природные графиты в основном представлены однородными, цельными чешуями, состоящими из плотно прилегающих друг к другу слоев-пластинок графита (рис. 7, а, б). Примесные минералы в таких чешуях расположены зачастую между слоями графита (рис. 8, а) либо вообще отсутствуют, в срезе четко просматривается параллельность внутренних слоев.

Чешуи FakeFlake выглядят иначе. Во-первых, на изображении чешуй (рис. 7, в, г), имеющих размеры в среднем 500–600 мкм, просматривается неоднородное, неомогенное строение, видны границы более мелких чешуй размером 20–60 мкм, которые расположены хаотично относительно друг друга, в результате чего в сре-

зе нет параллельности внутренних слоев. Во-вторых, чешуи имеют значительную разницу по толщине. В-третьих, примесные минералы в таких чешуях микродисперсны и равномерно распределены по объему всей чешуи без концентрации в межслоевом пространстве (рис. 7, в, г, 8, б).

Графиты FakeFlake в отличие от естественных графитов состоят из более мелких чешуй. Это естественным образом отражается на устойчивости их к окисляемости, которая закономерно снижается за счет неоднородности, разнотолщины чешуй и большего количества воздуха, расположенного между мелкими чешуями внутри крупных. Графиты FakeFlake по устойчивости к окисляемости приближаются к средне- и мелкочешуйчатым природным графитам. Кроме того, при смешивании компонентов шихты огнеупора происходит частичный распад



Рис. 6. Электронный сканирующий микроскоп «Tescan» серии Vega 3

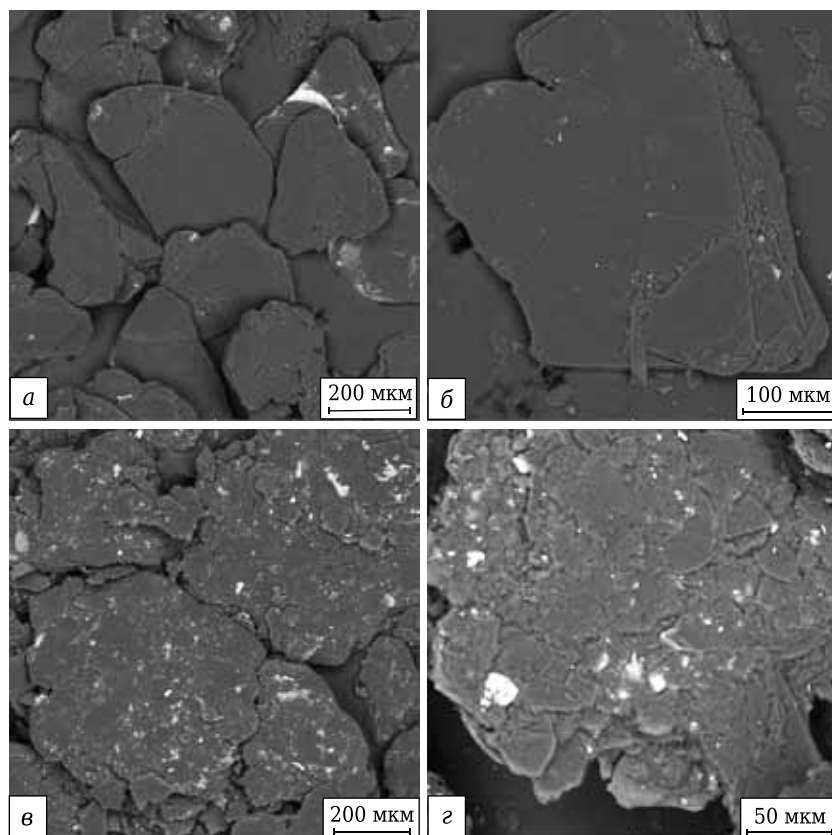


Рис. 7. Чешуи графита: естественные природные (а, б) и FakeFlake (в, з). Графит нанесен на углеродную ленту (РЭМ. Детектор BSE): а, в — $\times 200$; б — $\times 453$; з — $\times 850$

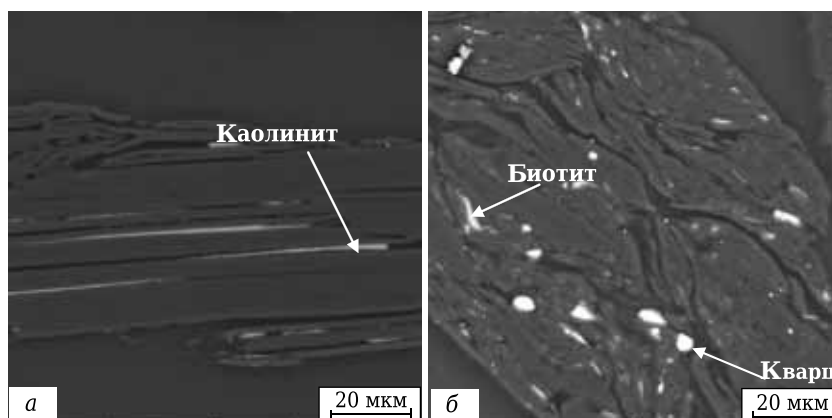


Рис. 8. Срез чешуй графита и расположение в них примесей: а — естественные природные чешуи графита; б — техногенные FakeFlake. Аншлиф, матрица — эпоксидная смола (РЭМ. Детектор BSE). $\times 2000$

этих чешуй, что также ведет к снижению окисляемости графита. Таким образом, природа происхождения чешуй является значимым показателем в оценке качества графитов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО И МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВОВ ГРАФИТОВ И ЗОЛЫ, ПРИРОДЫ ПРИМЕСНЫХ МИНЕРАЛОВ

Одним из главных показателей химического анализа графита является массовая доля углерода в нем. В соответствии с ГОСТ 17818 этот по-

казатель определяется как разность между 100 % и суммой значений зольности, содержания летучих веществ и влаги. Массовую долю углерода в графите можно определить также спектрометрическим микрозондовым методом.

Определение содержания углерода по ГОСТ 17818 является расчетным методом и требует определения содержания влаги, летучих веществ и зольности. Данные исследований некоторых проб графита представлены в табл. 3.

Метод определения влаги в графитах гравиметрический и заключается в определении изменения массы при высушивании образца при $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$. Сущность метода определения выхода летучих веществ заключается в определении изменения массы материала при нагревании при $(350 \pm 10)^\circ\text{C}$. В данном температурном диапазоне происходит частичное разложение водосодержащих минералов (например, слюд и глин) с выделением из них кристаллизационно-связанной воды. Сущностью гравиметрического метода определения зольности является определение массы остатка, полученного после озоления (термообработки) навески графита в электрической печи при $(900 \pm 50)^\circ\text{C}$.

Из табл. 3 четко видно, что зольность наиболее «весомый» показатель из перечисленных выше. Данный остаток содержит практически

все примесные минералы, сопутствующие графиту, но в измененном виде в результате температурного разложения. Недостатком метода является невозможность учета сопутствующих примесей, разлагающихся при температуре до 900°C , например кальцита (температура разложения 825°C).

Микрозондовый метод имеет преимущество перед расчетным методом по ГОСТ 17818, так как при его использовании определяется содержание не только углерода в графите, но и всех

Таблица 3. Содержание углерода в пробах графита по ГОСТ 17818

Страна	Марка графита	Класс чешуй графита	Массовая доля влаги, %	Выход летучих веществ, %	Зольность, %	Массовая доля углерода, %
Мадагаскар	+80	K	<0,10	0,43	2,25	97,3
	-100	M	<0,10	0,47	4,74	94,7
Индия	+194	K	<0,10	0,17	3,59	96,2
	-194	M	<0,10	0,24	5,01	94,7
Мозамбик	+80	K	<0,10	0,28	5,76	93,9
	-100 +200	C	<0,10	0,16	6,08	93,7
Норвегия	+897	K	<0,10	0,28	2,47	97,2
Бразилия	Graflake 94140	C	Нет данных			
	Grafine 94140	M	» »			
ЮАР	F95	M	» »			
	F97	M	» »			
Россия	+100	C	0,22	0,17	6,4	93,2
	-100	M	0,23	0,49	7,3	92,0
Китай	+196	K	<0,1	0,13	3,50	96,4
	-197	M	<0,10	0,10	1,97	98,0
	-197	M	0,22	0,53	0,83	98,4
	+891	FakeFlake	<0,10	0,17	6,2	93,6
	C98	FakeFlake	0,22	--	1,71	98,3

Таблица 4. Химический состав графита, полученный микрозондовым анализом на РЭМ

Страна	Марка графита	Класс чешуй графита	Массовая доля, %									
			C	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	F
Мадагаскар	+80	K	97,62	0,02	0,03	0,57	1,46	0,0	0,0	0,04	0,26	0,00
	-100	M	96,37	0,02	0,12	0,75	2,23	0,06	0,01	0,05	0,38	0,00
Индия	+194	K	97,02	0,02	0,16	0,51	1,23	0,15	0,08	0,05	0,90	0,00
	-194	M	96,70	0,03	0,09	0,57	1,45	0,14	0,09	0,03	0,79	0,00
Мозамбик	+80	K	96,02	0,03	0,0	1,41	1,64	0,04	0,03	0,0	0,83	0,00
	-100 +200	C	95,61	0,00	0,04	1,52	1,80	0,04	0,02	0,02	0,93	0,00
Норвегия	+897	K	97,59	0,06	0,26	0,35	0,93	0,23	0,08	0,10	0,39	0,00
Бразилия	Graflake 94140	C	95,93	0,02	0,22	1,59	1,79	0,01	0,00	0,05	0,38	0,00
	Grafine 94140	M	96,31	0,00	0,16	1,49	1,59	0,02	0,01	0,01	0,41	0,00
ЮАР	F95	M	96,88	0,03	0,16	0,49	2,02	0,10	0,16	0,02	0,14	0,00
	F97	M	99,44	0,00	0,04	0,07	0,16	0,04	0,01	0,01	0,23	0,00
Россия	+100	C	92,32	0,10	0,16	1,31	3,52	0,75	0,28	0,16	1,39	0,00
(Кыштым)	-100	M	94,69	0,00	0,24	1,29	2,57	0,10	0,13	0,07	0,59	0,00
Китай	+196	K	97,35	0,01	0,02	0,72	1,19	0,02	0,07	0,12	0,49	0,00
	-197	M	95,86	0,15	0,38	0,51	0,28	0,10	0,03	0,29	0,17	2,23
	-197	M	97,79	0,02	0,20	0,22	0,58	0,08	0,04	0,32	0,11	0,65
	+891	FakeFlake	94,64	0,00	0,14	1,24	2,66	0,04	0,16	0,25	0,84	0,00
	C98	FakeFlake	98,12	0,02	0,11	0,39	0,64	0,09	0,01	0,10	0,31	0,21

входящих в состав графита компонентов. Анализ проводится на растровом электронном микроскопе (РЭМ) в высоком вакууме с помощью спектрометрического микрозондового детектора на усредненной представительной пробе, которая предварительно растерта в корундовой ступке для равномерного распределения примесей в объеме всей пробы. Размолотую пробу графита помещают в металлический тигель (нами использован Pt-Rh-тигель, ориентировочная площадь поверхности которого 14–16 мм²), слегка утрамбовывают для создания плоской поверхности, которая затем сканируется микрозондом в течение 120 с. Для получения достоверных результатов химического анализа графита детектор предварительно должен быть откалиброван по стандартным образцам. Данные о химическом составе графитов, полученные микрозондовым методом РЭМ, представлены в табл. 4.

Анализируя данные табл. 3 и 4, можно сделать вывод, что более чистыми являются крупночешуйчатые графиты, например мадагаскарский (+80), индийский (+194) и мозамбикский (+80), относительно мелкочешуйчатых соответствующих месторождений. Таким образом, прослеживается закономерность, заключающаяся в том, что крупночешуйчатые графиты содержат меньше примесей, чем мелкочешуйчатые, и это напрямую связано с невозможностью удаления примесей флотационным методом из внутреннего объема мелких чешуй.

На основании данных микрозондового анализа на РЭМ (см. табл. 4) графиты из Китая марок -197 и C98 объединяет наличие в них техногенного минерала ральстонита, что свидетельствует о химическом методе обогащения с использованием плавиковой кислоты. Обработка графита плавиковой кислотой позволяет повышать массо-

вую долю углерода в графите вследствие растворения всех кремнийсодержащих примесных минералов. Такой способ обогащения неэкологичен для окружающей среды, но очень выгоден для производителя.

Самым чистым графитом из всех исследованных является мелкочешуйчатый графит марки F97 из ЮАР. Не исключено, что данный графит мог быть подвержен химическому обогащению плавиковой кислотой, так как примесные минералы (иллит, кварц) встречаются только в виде отдельных самостоятельных частиц, а не в межслоевом пространстве чешуй. Но в отличие от китайских химически обогащенных графитов, графит из ЮАР мог быть тщательнее промыт, до полного удаления фторсодержащих продуктов реакции.

Таким образом, микронзондовый метод анализа на РЭМ в ряде случаев позволяет установить способ обогащения графита.

Минеральный состав проб графитов определяют с помощью РЭМ путем микронзондового химического анализа отдельных примесных фаз и оценки их ориентировочного количества. Исследования проводят на графите, залитом в эпоксидную смолу, при этом на исследуемый аншлиф предварительно наносят тонкий слой токопроводящего материала, не содержащегося в исследуемой пробе, — золота либо серебра. Наиболее распространенными примесями графитов являются кварц, минералы группы слюд (биотит, мусковит) и глины (каолинит и др.), хлориты (типа клинохлора), полевые шпаты, а также рудные минералы типа сульфидов железа, гематит, рутил, ильменит и др. В некоторых графитах, как было упомянуто выше, обнаруживается техногенный минерал — ральстонит (гидрат сложного фторида ($\text{NaMgAlF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$)), образующийся при обработке графитовой руды плавиковой кислотой. Минерально-фазовый состав некоторых графитов месторождений разных стран представлен в табл. 5.

При исследовании природы примесей в большинстве случаев прослеживается четкая принадлежность месторождению. Так, например, в графитах с Мадагаскара обнаружен вермикулит, который не встречается ни в каких других исследованных графитах. Минерал тальк характерен в основном для графитов из России (Тайгинское месторождение), а каолинит, как основная примесь, для

Таблица 5. Минерально-фазовый состав некоторых графитов месторождений разных стран

Страна	Марка графита	Класс чешуй графита	Содержание, об. %										Сумма примесей, %
			графит C	кварц SiO ₂	слюды	глины (каолинит)	тальк	полевые шпаты	хлориты (клинохлор)	рудные минералы		прочие примеси	
										пирит	гематит		
Мадагаскар	+80	К	~97	<1	~1, вермикулит	~2	<1	-	-	-	-	-	~3
	-100	М	95-96	1-2	~1, вермикулит	2-3	<1	-	-	<1	-	-	4-5
Индия	-194	К	95-96	1	1-2, иллит	-	-	-	1	1	-	-	4-5
	+194	М	95-96	1	1-2, иллит	-	-	-	1	1	-	-	4-5
Мозамбик	+80	К	93-95	<1	~1, мусковит	≤1	-	<1	1-3	-	<1	~1, ангидрит	5-7
	-100 +200	С	93-94	~1	1-2, мусковит	~1	-	<1	1-2	-	≤1	<1, ангидрит	6-7
Норвегия	+897	К	96-97	≤1	<1, флогопит	-	-	1-2	<1	<1	-	-	3-4
Бразилия	Graflake 94140	С	94-95	≤1	-	4-5	-	-	-	-	<<1	-	5-6
	Graflone 94140	М	94-96	<<1	-	4-5	-	-	-	-	<<1	-	4-6
ЮАР	F95	М	95-96	3-4	≤1, иллит	-	-	-	-	<1	-	-	4-5
	F97	М	97-98	1-2	<1, иллит	-	-	-	-	<<1	-	-	2-3
Россия (Кыштым)	+100	С	91-92	~1	3-5, мусковит, биотит	-	-	≤1	2-3	~1	-	-	8-9
	-100	М	89-92	~1	4-5, мусковит, биотит	-	≤1	-	2-4	<<1	-	-	8-11
Китай	+196	К	96-97	<1	≤2, мусковит	<1	-	<1	≤1	-	-	-	3-4
	-197	М	97-98	<1	<<1, мусковит	-	-	-	-	-	<<1	1-2, серафториды	2-3
	-197	М	98	<1	<1, мусковит	-	-	-	-	-	-	<1, фториды	1-2
	+891	FakeFlake	92-94	1-2	1-2, мусковит	-	~1	<1	2-3	-	<1	<1, кальцит	6-8
	C98	FakeFlake	~98	<1	≤1, мусковит	-	<<1	-	<<1	<<1	-	<1, фториды	2

графитов с Мадагаскара и из Бразилии. Кварц в разном количестве встречается во всех графитах, за исключением химически обогащенных.

Примеси в графитах содержатся как в виде отдельных самостоятельных частиц, так и в виде включений и прожилок. Отдельные частицы — это преимущественно кварц, пирит, иногда отдельные листочки либо сrostки чешуй минералов глины и слюд. Включения и прожилки расположены между слоями чешуй графита и, как правило, представлены минералами групп слюд, глинами, реже кварцем и рудными минералами. Размер примесных минералов варьирует в широких интервалах, но зачастую ограничивается предельным размером чешуй графита.

ХИМИЧЕСКИЙ И МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ЗОЛЫ

Все примеси, содержащиеся в природном графите, собираются в зольный остаток — в один из показателей оценки качества графита. Исследование зольных остатков, по нашему мнению, перспективное и достаточно интересное направление работы. В зависимости от природы минералов, слагающих золу графита, и их количества влияние зольных остатков по-разному отражается на служебных свойствах огнеупоров и качестве выплавляемого металла.

Нами проведены исследования зольных остатков некоторых графитов. Работа включала определение общего химического состава золы и рентгенографическое исследование на дифрактометре «X'tra» фирмы ARL. Исследование зольных остатков бразильского графита (рис. 9) показало наличие в них муллита ($\text{Al}_{4,75}\text{Si}_{1,25}\text{O}_{9,63}$) в качестве основной фазы, а также наличие примесей в виде кварца, гематита и кристобалита. Полученные данные согласуются с минерально-фазовым составом исходного

графита, при термической обработке которого проходит муллитизация каолинита. Химический состав зольных остатков в сравнении с химическим составом исходного графита представлен в табл. 6. Видно закономерное увеличение количества основных примесных компонентов в золе относительно исходного графита. Таким образом, исследование зольных остатков графита коррелирует с результатами исследованного минерально-фазового и химического составов исходного графита.

Природа минералов зольного остатка напрямую влияет на процессы вторичного фазообразования в рабочей обезуглероженной зоне огнеупоров при их службе. Из всех примесей, встречающихся в графитах, можно выделить наиболее «безобидные», привнос которых оказывает наименьшее негативное влияние на огнеупор вследствие образования высокотемпературных вторичных фаз. К таким примесям можно отнести кварц и тальк, образующие вторичный форстерит; каолинит, который образует муллит; оксид алюминия, образующий алюмомагнетитовую шпинель. Все прочие минералы нами относятся к «вредным» примесям, количество которых необходимо строго регулировать и учитывать. Являясь источниками оксидов щелочных металлов, кальция, фтора, серы, железа и других веществ, они способны образовывать критичные для ог-

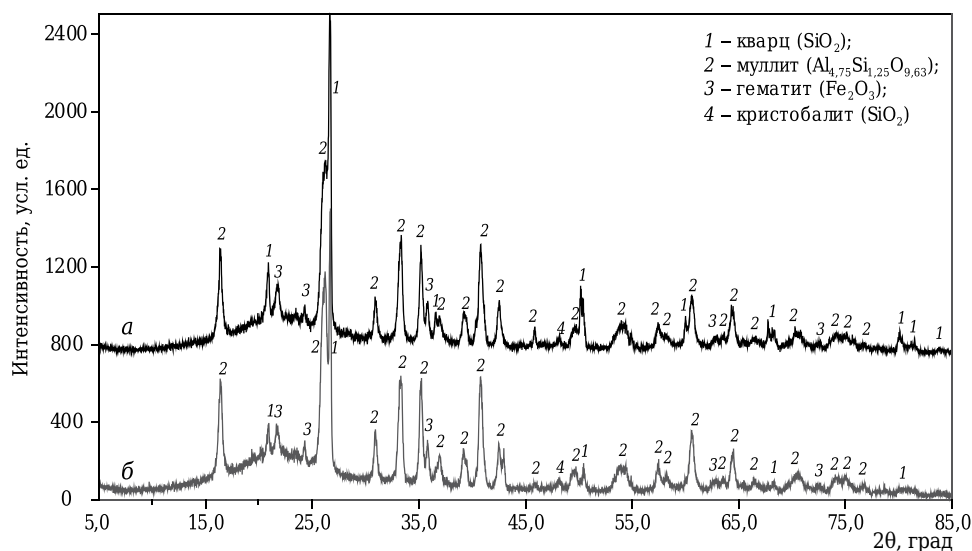


Рис. 9. Рентгенограммы зольного остатка бразильского графита: а — Graflake 94140; б — Grafine 94140

Таблица 6. Химический состав зольных остатков бразильских графитов в сравнении с исходным химическим составом*

Марка графита	Объект	Массовая доля, %								
		C	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Graflake 94140	Зола	—	0,09	4,40	38,92	48,08	—	0,14	0,13	7,80
	Исходный графит	95,9	0,02	0,22	1,59	1,79	0,01	0,00	0,05	0,38
Grafine 94140	Зола	—	0,11	4,48	39,80	46,10	—	0,02	0,12	9,20
	Исходный графит	96,3	0,00	0,16	1,49	1,59	0,02	0,01	0,01	0,41

* Определены методом микрозондового анализа на РЭМ.

неупоров минералы — легкоплавкие соединения, которые усиливают разрушение огнеупора и увеличивают скорость его износа вследствие пропитки, расклинивания, химического разъедания, взаимодействия с продуктами шлака и металла, вторичного фазообразования и других процессов. Одной из вредных примесей в графите [6] является пирит, который при высокой температуре образует SO_2 и FeO , вызывая образование выплавок и вспучиваний на огнеупорах.

Немаловажно, что наличие в графите вредных примесей может негативно отразиться на качестве металла, выпускаемого металлургическими предприятиями. Известно, что высокая доля коксового остатка, а также наличие в нем вредных примесей влияют на повышение науглероженности стали.

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Исследования рентгенофазовых и рентгеноструктурных характеристик графитов были проведены на рентгеновском дифрактометре «X'tra» фирмы ARL (рис. 10), тип излучения Cu K_α , диапазон измерения 2θ составляет $5\text{--}85^\circ$. Исследовали усредненные представительные пробы, предварительно растертые в корундовой ступке с целью гомогенизации примесей и снижения эффекта текстурирования чешуй, т. е. расположения их только в одной плоскости.

Рентгенофазовый метод исследования графитов позволяет не только достоверно диагностировать сопутствующие ему примеси, но и определять степень совершенства кристаллической решетки графита.



Рис. 10. Рентгеновский дифрактометр «X'tra» фирмы ARL

Совершенные кристаллы графита (гексагональная модификация как основная в природном графите) состоят из плоскопараллельных слоев атомов углерода. В слоях атомы углерода расположены в вершинах правильных шестиугольников (рис. 11). Расстояние между слоями атомов углерода зависит от степени совершенства структуры. Для идеального графита это расстояние равно $0,3354\text{ нм}$. В отличие от идеального графита природный имеет различные дефекты структуры (дефекты упаковки слоев, дефекты в связях кристаллической решетки, т. е. различного рода дислокации, появившиеся в том числе и в результате внедрения инородных атомов), которые влияют на устойчивость графита к окисляемости [3]. Таким образом, межплоскостное расстояние d_{002} является одним из важных показателей степени совершенства структуры графита. Показатель d_{002} определяется по месту положения линии на рентгеновском спектре, дающей наибольшую интенсивность отражения ($2\theta = 26,52^\circ$). На основании положения линии d_{002} определяется степень графитации g , т. е. степень приближения реальной структуры графита к идеальной, следующим уравнением [4, 5]:

$$g = \frac{d_n - d_i}{d_n - d_t},$$

где d_n — среднее межплоскостное расстояние в несовершенной (турбостратной) структуре с большим количеством дефектов, $3,44\text{ Å}$; d_i — межплоскостное расстояние в исследуемом графите; d_t — межплоскостное расстояние в совершенном (идеальном) графите ($0,3354\text{ нм}$).

Степень графитации можно представить упрощенным уравнением:

$$g = \frac{3,44 - d_i}{0,086}.$$

Из формулы видно, что чем меньше межплоскостное расстояние в исследуемом графите, тем выше степень графитации. Следовательно, чем

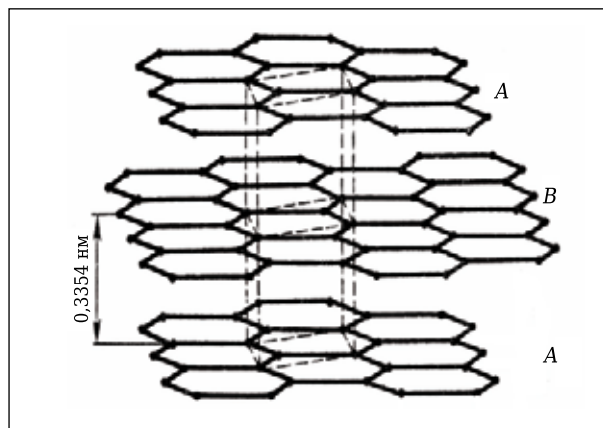


Рис. 11. Кристаллическая решетка графита: A, B — углеродные слои; пунктирными линиями показана элементарная кристаллическая ячейка

меньше межплоскостное расстояние, тем плотнее структура графита и выше устойчивость его к окисляемости.

Нами было проведено определение межплоскостного расстояния графитов разных марок с разных месторождений, рассчитаны степени графитации графитов (табл. 7). Графит FakeFlake марки +891 из Китая имеет наименьшее значение степени графитации из всех представленных в табл. 7 графитов Китая, что объясняется применением различного, не исключено, что и низкосортного, материала для его изготовления.

Установлено, что степень графитации чешуйчатого графита в большей степени зависит от месторождения, а значит, от особенностей условий формирования и генезиса. Способ обогащения графитовой руды (флотация, химическое обогащение), вероятнее всего, влияет на этот показатель незначительно. Зависимость степени графитации от фракционного состава графита отсутствует, т. е. графит различной размерности (+100 или -100 меш) одного и того же месторождения характеризуется практически одинаковой (сопоставимой) степенью графитации, обусловленной совершенством кристаллической решетки графита.

Таблица 7. Межплоскостное расстояние и степень графитации графитов месторождений разных стран

Страна	Марка графита	Класс чешуй графита	Межплоскостное расстояние d_{HKL} , нм	Степень графитации g
Мадагаскар	+80	K	0,33578	0,956
	-100	M	0,33578	0,956
Индия	+194	K	0,33580	0,953
	-194	M	0,33583	0,950
Мозамбик	+80	K	0,33589	0,943
	-100 +200	C	0,33599	0,948
Норвегия	+897	K	0,33577	0,957
Бразилия	Graflake 94140	C	0,33575	0,959
	Grafine 94140	M	0,33573	0,962
ЮАР	F95	M	0,33578	0,956
	F97	M	0,33585	0,948
Россия (Кыштым)	+100	C	0,33582	0,951
Китай	-100	M	0,33582	0,951
	+196	K	0,33570	0,965
	-197	M	0,33585	0,948
	-197	M	0,33559	0,977
	+891	FakeFlake	0,33593	0,938
	C98	FakeFlake	0,33581	0,952

СИНХРОННЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Термический анализ, а точнее максимум экзотермического эффекта выгорания графита, определяемый при проведении термоанализа, является одним из критериев оценки устойчивости графита к окислению. Пробы графита исследовали на приборе «STA 409PGLuxx» фирмы «Netzsch» (рис. 12) в воздушной (окислительной) среде в диапазоне 35–1200 °C при скорости нагрева 2 и 10 К/мин (в зависимости от методики).



Рис. 12. Термоанализатор «STA 409PGLuxx» фирмы «Netzsch»

Для исследования графита применяли методы ТГ (термогравиметрия) и ДСК-ТГ (дифференциальная сканирующая калориметрия – термогравиметрия), каждый из методов позволяет получить дополняющую друг друга информацию, что способствует более правильной интерпретации результатов.

Исследование графита методом ТГ проводили на усредненной представительной предварительно растертой (гомогенизированной) в корундовой ступке пробе с увеличенной массой навески (до 500 мг) с целью достоверного определения нормируемых для графита показателей: влажности, выхода летучих веществ, зольности и собственно количественного содержания углерода в пробе.

Исследование методом ДСК-ТГ позволяет определить истинный максимальный экзотермический эффект выгорания графита в окислительной среде, значение которого позволяет оценить устойчивость того или иного графита к окислению. Исследованию подвергают исходную усредненную пробу графита без предварительной пробоподготовки. При этом не нарушается целостность чешуй. Данные о термическом исследовании некоторых графитов разных месторождений представлены в табл. 8.

Нормируемые на сегодняшний день показатели, такие как влажность, выход летучих компонентов и зольность достаточно достоверно определяются методом ТГ (рис. 13). Температурные интервалы нормируемых параметров выбраны в соответствии с ГОСТ 17818. Преимуществом метода термического анализа является тот факт, что по ДСК-кривой всегда можно интерпретировать процессы, происходящие в данных температурных интервалах, в сопоставлении с ТГ-кривой и дифференциальными производными (ДТГ, ДДТГ).

Установлено, что для мелкочешуйчатых графитов температурный максимум выгорания

Таблица 8. Данные термического анализа графита месторождений разных стран

Страна	Марка графита	Класс чешуй графита	Влаж-ность, %	Летучие компо-ненты, %	Зольный остаток, %	Температурный диапазон выгора-ния графита, °С (ДСК-ТГ)	Максимум экзотерми-ческого эффекта, °С (ДСК-ТГ)	Содержание углерода, % (ТГ)
			в соответствии с ГОСТ 17818 (данные ТГ)					
Мадагаскар	+80	K	0,11	0,11	2,90	644–1081	950,9	96,43
	-100	M	0,31	0,44	5,32	620–1005	880,4	94,04
Индия	+194	K	0,06	0,04	4,83	647–1039	940,9	95,99
	-194	M	0,07	0,04	4,89	578–1014	879,3	94,80
Мозамбик	+80	K	0,16	0,15	6,80	641–1010	922,8	93,46
	-100 +200	C	0,04	0,03	6,73	604–978	908,1	93,12
Норвегия	+897	K	0,02	0,10	3,16	613–1054	937,8	96,63
Бразилия	Graflake 94140	C	0,04	0,15	5,50	512–1070	962,2	94,31
	Grafine 94140	M	0,02	0,08	4,60	468–1056	926,0	95,32
ЮАР	F95	M	0,01	0,01	3,78	535–981	879,0	96,20
	F97	M	0,01	0,09	0,81	558–983	900,5	99,09
Россия	+100	C	0,08	0,06	5,83	602–1058	958,9	93,98
(Кыштым)	-100	M	0,27	0,46	7,00	484–998	870,0	92,22
Китай	+196	K	0,03	0,08	3,76	495–1155	982,4	96,13
	-197	M	0,01	0,01	1,99	524–1012	817,1	97,95
	-197	M	0,17	0,38	1,50	534–970	614,0*	97,83
							842,6	
	+891	FakeFlake	0,23	0,23	5,86	594–1011	902,4	93,58
	C98	FakeFlake	0,02	0,03	1,94	522–1089	811,2*	98,01
							907,3	

* Менее интенсивный экзотермический эффект в диапазоне выгорания графита.

* Менее интенсивный экзотермический эффект в диапазоне выгорания графита.

графита сдвинут влево и находится в области 850–880 °С относительно температурного мак-

сима выгорания крупночешуйчатого гра- фита (900–1000 °С), что логично, так как круп-

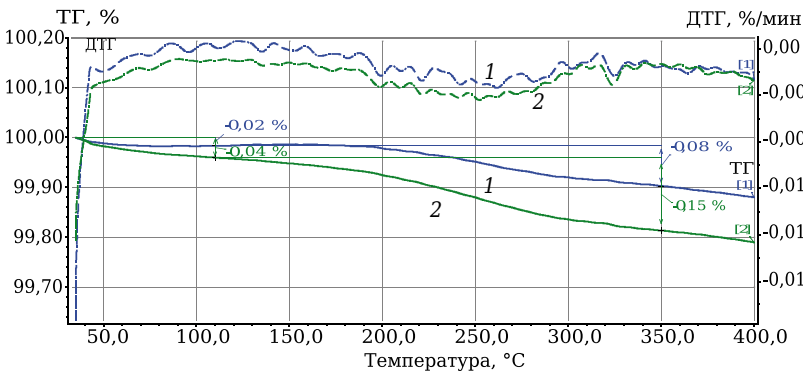


Рис. 13. Термограммы графита из Бразилии, участок низкотемператур- ной области: 1 — Grafine 94140; 2 — Graflake 94140

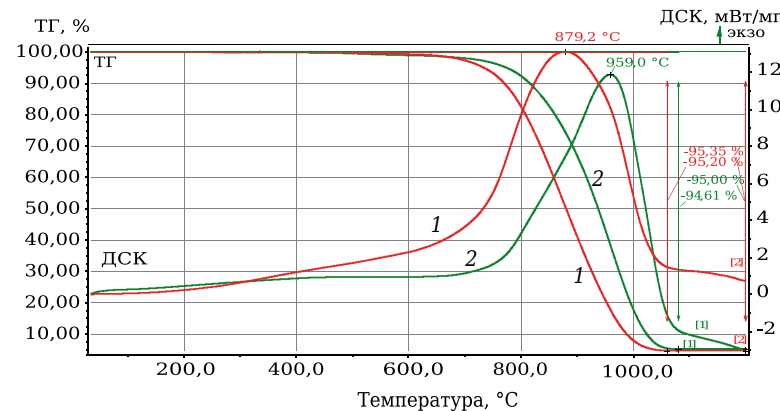


Рис. 14. Термограммы графита из Бразилии, полученные методом ДСК- ТГ: 1 — Graflake 94140; 2 — Grafine 94140

ночешуйчатый графит более устойчив к окислению, чем мелкочешуйчатый (рис. 14). Среднечешуйчатый графит занимает промежуточное поло- жение между ними. Смещение пика или нестыковка размер- ности чешуй с максимумом выгорания — повод задумать- ся об однородности, техноген- ности или других признаках качества графита.

Зависимость максимума экзотермического эффекта выгорания графита от его фракционного состава нели- нейна, по-видимому, потому, что на устойчивость к окис- лению помимо размера чешуй влияет степень совершенства кристаллической решетки чешуй графита (расстояние между пластинками графита в чешуях, как показано ран- нее).

Метод ДСК-ТГ в некоторых случаях позволяет выявить чешуи графита FakeFlake в ре- зультате значительного сдвига максимума выгорания графи- та в низкотемпературную об- ласть относительно природ- ных чешуй, сопоставимых по

размеру, либо в случае появления в температурном диапазоне выгорания графита дополнительного экзотермического эффекта слева, как показано на рис. 15. При исследовании китайского мелкочешуйчатого высококачественного графита марки -197 методом ДСК-ТГ в нем выявили примеси кокса. На термограмме, кроме основного максимума экзотермического эффекта выгорания графита, слева имеется дополнительный менее интенсивный пик (614,0 °C), по температурному диапазону (600–650 °C) характерный для коксов (рис. 16).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная методика тестирования (исследования) графитов перед применением их в огнеупорной промышленности позволяет объективно и всесторонне оценивать качество графита, прогнозировать его влияние на свойства и поведение огнеупоров во время службы в тепловых агрегатах.

Показано, что в устойчивость графита к окислению наибольший вклад вносят два параметра — это степень совершенства структуры графита (степень графитации) и его фракционный состав. В несколько меньшей степени на устойчивость к окислению графита влияют природа происхождения чешуй (природные или спрессованные техногенно), количество примесных минералов и их расположение в чешуях графита.

Библиографический список

1. Тимесков, В. А. Минеральное сырье. Графит / В. А. Тимесков. — М. : Геоинформмарк, 1997. — 32 с.
2. Кащеев И. Д. Оксидоуглеродистые огнеупоры / И. Д. Кащеев. — М. : Интермет Инжиниринг, 2000. — 265 с.
3. Уббеллоде, А. Р. Графит и его кристаллические соединения / А. Р. Уббеллоде, Ф. А. Льюис. — М. : Мир, 1965. — 256 с.
4. Соседов, В. П. Графитация углеродистых материалов / В. П. Соседов, Е. Ф. Чалых. — М. : Metallurgia, 1987. — 176 с.

5. Островский В. С. Основы материаловедения искусственных графитов / В. С. Островский. — М. : Metallurgizdat, 2011. — 112 с.

6. Кащеев, И. Д. Огнеупоры для промышленных агрегатов и топок. В 2 кн. Кн. 1. Производство огнеупоров / И. Д. Кащеев, В. Г. Алфеева, М. Г. Ладыгичев [и др.] ; под ред. И. Д. Кащеева. — М. : Интермет Инжиниринг, 2000. — 664 с. ■

Получено 25.04.16

© Е. Ф. Чайка, И. Г. Марясев, А. А. Платонов, 2016 г.

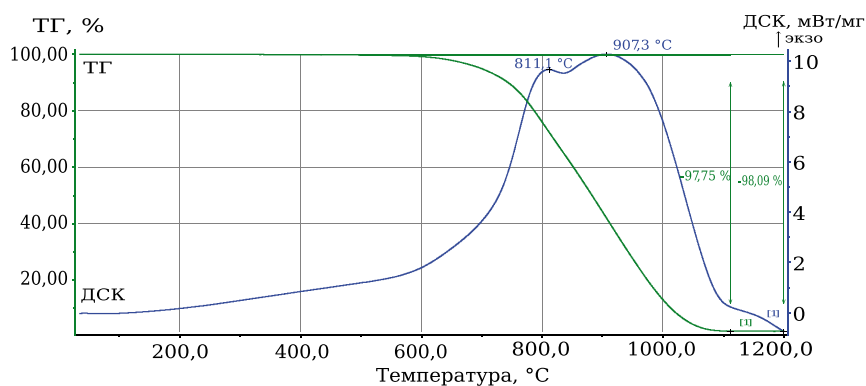


Рис. 15. Термограмма графита марки С98 из Китая, полученная методом ДСК-ТГ

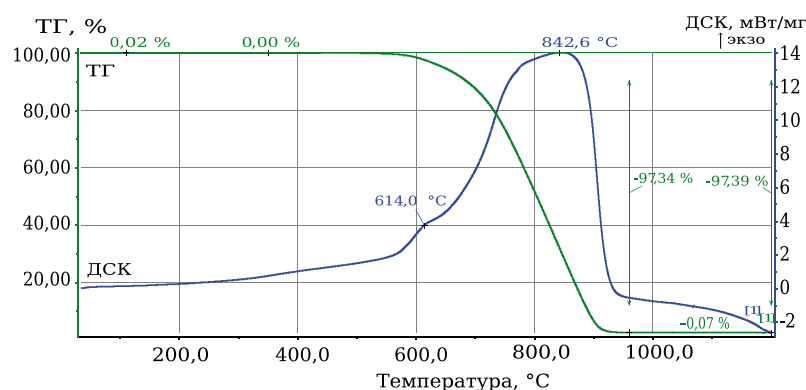


Рис. 16. Термограмма графита марки -197 из Китая, полученная методом ДСК-ТГ

При выборе для огнеупорного производства чешуйчатого графита необходимо всесторонне проверять его свойства, такие как распределение чешуй по размерам, их геометрические параметры (длина, ширина, толщина), количество примесных минералов и их минеральный состав, состав коксового остатка, сформированный этими примесями, стойкость к окислению и степень графитации.