Д. т. н. **И. Д. Кащеев**[1], к. т. н. **К. Г. Земляной**[1] (✉),
к. ф.-м. н. **В. М. Устьянцев**[1], **С. А. Поморцев**[2]

[1] *ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия*
[2] *ООО «Огнеупор», г. Магнитогорск, Россия*

УДК 622.336:666.76.001.8

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ГРАФИТОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ОГНЕУПОРОВ. Часть 1. Физико-химические исследования графитов различных месторождений

Приведены результаты исследований микроструктуры, фазового состава и физико-химических свойств отечественных и импортных графитов для огнеупорной промышленности. Установлено, что графиты различного происхождения имеют разные морфологию поверхности, структуру кристаллической решетки и стойкость к окислению.

Ключевые слова: *огнеупоры, графит, область когерентного рассеяния (ОКР), стойкость к окислению.*

Одним из основных трендов современного рынка огнеупоров, как формованных, так и неформованных, является увеличение роли углеродсодержащих огнеупоров (от 3–5 до 95–98 мас. % углерода) [1–5]. Это обусловлено комплексом уникальных свойств углерода — высокими огнеупорностью, теплопроводностью, электропроводностью, химической стойкостью по отношению к расплавам на основе большинства металлов как в окисленной, так и в восстановленной форме, низким ТКЛР и др. При этом углерод в форме кристаллического графита и/или технического углерода, а также коксового остатка органических связующих входит в состав матрицы огнеупорного материала, обеспечивая требуемые физико-химические и технологические свойства.

В качестве углеродсодержащих материалов в огнеупорах в настоящее время используются природные и синтетические графиты, технический углерод и органические связующие с максимально возможным коксовым остатком [1]. Наибольшее применение получил чешуйчатый графит, поскольку он наиболее устойчив к окислению [6]. Наибольшей химической стойкостью к кислороду обладает природный графит, однако он имеет низкую механическую прочность. Графит способен восстанавливать оксиды железа в шлаке, повышая вязкость и температуру их плавления [1].

✉
К. Г. Земляной
E-mail: kir77766617@yandex.ru

Количество углерода в составе шихты огнеупорных углеродсодержащих изделий и масс определяется эксплуатационными задачами, но для уменьшения тепловых потерь, а также повышения качества металла целесообразно использовать изделия с низким содержанием углерода — до 10 мас. %. Поскольку низкоуглеродистые огнеупоры имеют пониженную термостойкость, ряд производителей вводят в состав шихты газовую и/или гибридную графитовую сажу [2], сочетая тем самым два вида углеродсодержащей составляющей — чешуйчатый графит с искусственным углеродсодержащим материалом.

На территории России разрабатывается Тайгинское месторождение кристаллического графита в Челябинской обл. Годовая производительность месторождения около 10 тыс. т графита марок ГЛ, ГТ и др. Ежегодная потребность огнеупорной промышленности в кристаллическом графите составляет примерно 30–40 тыс. т. Дефицит графита восполняется за счет импорта. Основными мировыми производителями графита являются КНР, Бразилия, Индия, Северная Корея, Канада и Норвегия (табл. 1). Основными импортерами графита в Россию до последнего времени являлись КНР (77 %), Украина (20 %); доля остальных составляет 3 %. Постепенно возрастают поставки графита из других стран.

В настоящей работе сравнивали физико-химические свойства используемых в огнеупорной промышленности России графитов (производства России и КНР) с графитами других поставщиков — Норвегии, Бразилии и Мадага-

Таблица 1. **Мировое производство природного чешуйчатого графита [7]**

Страна	Количество, тыс. т	Доля рынка, %
КНР	420	66
Бразилия	80	13
Индия	65	10
Северная Корея	15	2
Канада	15	2
Норвегия	10	2
Украина	5	1
Мадагаскар	3	1
Зимбабве	6	1
Другие	15	2
Всего	638	100

скара. Сравнение производили исследованием физико-химических свойств самих графитов: зольного остатка, состава золы, размера и степени совершенства кристаллов (размер областей когерентного рассеяния — ОКР), стойкости к окислению. Исследованы графиты марок Falke 94100 (Бразилия), FLS 897 (Норвегия), +595 (Мадагаскар) и +592 (КНР). В качестве образца сравнения использовали графит Тайгинского месторождения ГЭ-1 по ГОСТ 17022–81 «Графит. Типы, марки и общие технические требования».

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Гранулометрический состав графитов определяли по ГОСТ 17818.2, зольность — по ГОСТ 17818.4. Термогравиметрические исследования (кинетика окисления графита) проводили на дифференциальном сканирующем дериватографе «STA 449 F3 Jupiter» (Netzsch-Gerätebau GmbH) с использованием программных пакетов Proteus Analysis 5.2 и Thermokinetics 3.1 Netzsch©. С исследуемых образцов углеродистых материалов были сняты кривые дифференциальной сканирующей калориметрии при скоростях нагрева 1,25, 2,5, 5,0, 10,0 и 20,0 °С/мин и расходе воздуха через рабочее пространство печи 50 мл/мин. В настоящей работе предложено оценивать стойкость графитов по количеству энергии, необходимой для окисления графита, путем расчета энергии активации процесса окисления [8]. Фазовый состав и параметры структуры графита определяли рентгенофазовым методом на дифрактометре «Miniflex 600» с вращающимся анодом (Cu K_α-излучение, λ = 1,541862 Å, интервал съемки 3,00–90,00 град, шаг сканирования 0,02 град) «Rigaku – Carl Zeiss» (Япония) с программами управления и сбора данных MiniFlex Guidance и пакетом обработки данных PDXL Basic. Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием банка данных JSPDS. Средний размер ОКР L определяли рентгенографическим методом, основанным на гармоническом анализе профиля дифракционных максимумов. Средний размер ОКР оценивали по формуле Селякова – Шерера [9]:

$$L = \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos\theta}, \quad (1)$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения, нм; β — физическое уширение FWHM, рад.

Размер кристаллов (чешуек) графита, наличие и распределение примесей анализировали методом растровой электронной микроскопии на установке JEOL JSM 6390LA (Jeol, Япония). Условия съемки: 20 кВ, SEI, BES, рабочее состояние 10 мм. Зерновой состав и зольность графитов представлены в табл. 2.

Микроструктура графитов показана на рис. 1, из которого видно, что структура всех графитов чешуйчатая; размеры и состав чешуек приведены в табл. 3. Поверхность чешуек ступенчатая, хорошо закристаллизованная, обломанная по краям, торцы слоистые. Примеси в графитах в основном распределены между отдельными чешуйками (см. рис. 1, *е*, *ж*, *и*, *к*), и только в графите производства КНР они входят в состав чешуек (см. рис. 1, *з*). Элементный состав примесей в графитах приведен в табл. 4, из которой следует, что примеси имеют примерно одинаковый алюмосиликатный или алюмосиликатно-железистый состав. По всей

Таблица 2. **Зерновой состав и зольность исследуемых графитов**

Графит	Содержание, мас. %, фракции, мм						Зольность, %
	+0,5	+0,4	+0,3	+0,25	+0,15	–0,15	
ГЭ-1	0,4	0,7	10,7	13,1	44,8	30,3	8,32
Falke 94100	9,2	20,4	43,4	8,3	13,2	5,5	2,46
+592 (КНР)	11,3	3,9	27,6	33,9	14,7	8,6	6,18
+595 (Мадагаскар)	19,7	19,5	51,8	6,3	2,7	0,0	2,85
FLS 897	6,0	6,5	50,0	16,0	16,9	4,6	2,68

Таблица 3. **Химический элементный состав поверхности графитов**

Графит	Содержание*, мас. %		Размер частиц, мкм
	C	O	
ГЭ-1	99,4960	0,5040	160–500
Falke 94100	99,0522	0,9478	140–720
+592 (КНР)	99,4530	0,5470	460–720
+595 (Мадагаскар)	99,5344	0,4656	550–930
FLS 897	99,2955	0,7045	430–1140

* Предел детектирования при энергии 5–20 кВ составляет ~0,5 ат. %; ошибка измерения концентрации ±2 %.

Таблица 4. **Химический элементный состав примесей в графитах**

Графит	Содержание*1, мас. %						
	C	O	Al	Si	Fe	K	Mg
ГЭ-1	1,1412	29,5383	10,4220	21,2961	26,9033	4,6515	6,0276
Falke 94100	36,9453	4,7260	15,3234	29,2570	13,7483	–	–
+592 (КНР)	13,5177	13,1540	21,8483	26,0473	6,4394	17,7074	1,2920
+595 (Мадагаскар)	4,3285	47,3572	21,4992	23,9640	2,6510	–	–
FLS 897	15,9046	26,7644	12,5601	32,5771	–	1,7970	5,3232*2

*1 Предел детектирования при энергии 5–20 кВ составляет ~0,5 ат. %; ошибка измерения концентрации ±2 %.
*2 Указано содержание CaO.

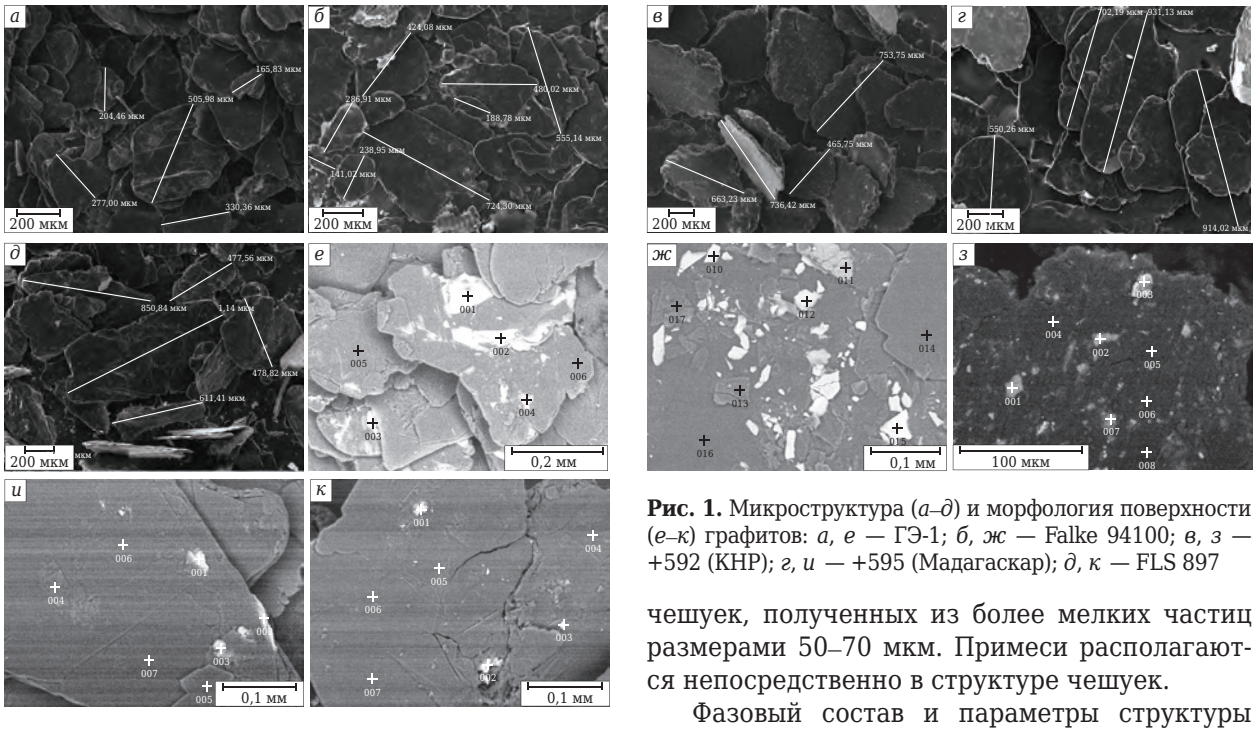

Рис. 1. Микроструктура (*а–д*) и морфология поверхности (*е–к*) графитов: *а*, *е* — ГЭ-1; *б*, *ж* — Falke 94100; *в*, *з* — +592 (КНР); *г*, *и* — +595 (Мадагаскар); *д*, *к* — FLS 897

вероятности, это осадочные глинистые или глиногидрослюдистые минералы, привнесенные в графит с фильтрующимися водами.

Микроструктура графита +592 (см. рис. 1, *в*, *з*) по характеру распределения примесей, отражательной способности поверхности и морфологии поверхности чешуйки (ровные, бесступенчатые края, ровная гладкая поверхность) указывает на искусственное происхождение чешуек, полученных из более мелких частиц размерами 50–70 мкм. Примеси располагаются непосредственно в структуре чешуек.

Фазовый состав и параметры структуры графитов показаны на рис. 2 и приведены в табл. 5, из которых следует, что графит +592 отличается по структуре от остальных. Модификация 2H (α-графит, гексагональный $P63/mmc$) является стабильной природной модификацией, в то время как 3R (β-графит, ромбоэдрический $R(-3)m$) — метастабильной и в природе в чистом виде не встречается, но может содержаться в природном графите в коли-

Таблица 5. **Результаты определения параметров кристаллической решетки исследуемых углеродистых материалов**

Материал	2θ, град	*d*, Å	FWHM*, град	*hkl*	Размер ОКР, Å	Фаза
ГЭ-1	26,5791	3,35098	0,195	0,0,2	437	Graphite-2H
	54,7067	1,67647	0,135	0,0,4		
Falke 94100	26,535	3,3565	0,177	0,0,2	480	Graphite-2H
	54,6459	1,67819	0,127	0,0,4		
Falke 9280	26,548	3,3548	0,164	0,0,2	521	Graphite-2H
	54,6575	1,67786	0,133	0,0,4		
+592 (КНР)	26,539	3,3559	0,235	0,0,3	363	Graphite-3R
	54,648	1,67812	0,213	0,0,6		
+595 (Мадагаскар)	26,567	3,3525	0,227	0,0,2	375	Graphite-2H
	54,6885	1,67698	0,163	0,0,4		
FLS 897	26,518	3,3586	0,122	0,0,2	700	Graphite-2H
	54,6521	1,67801	0,140	0,0,4		

* Стандартная полная ширина на половине высоты.

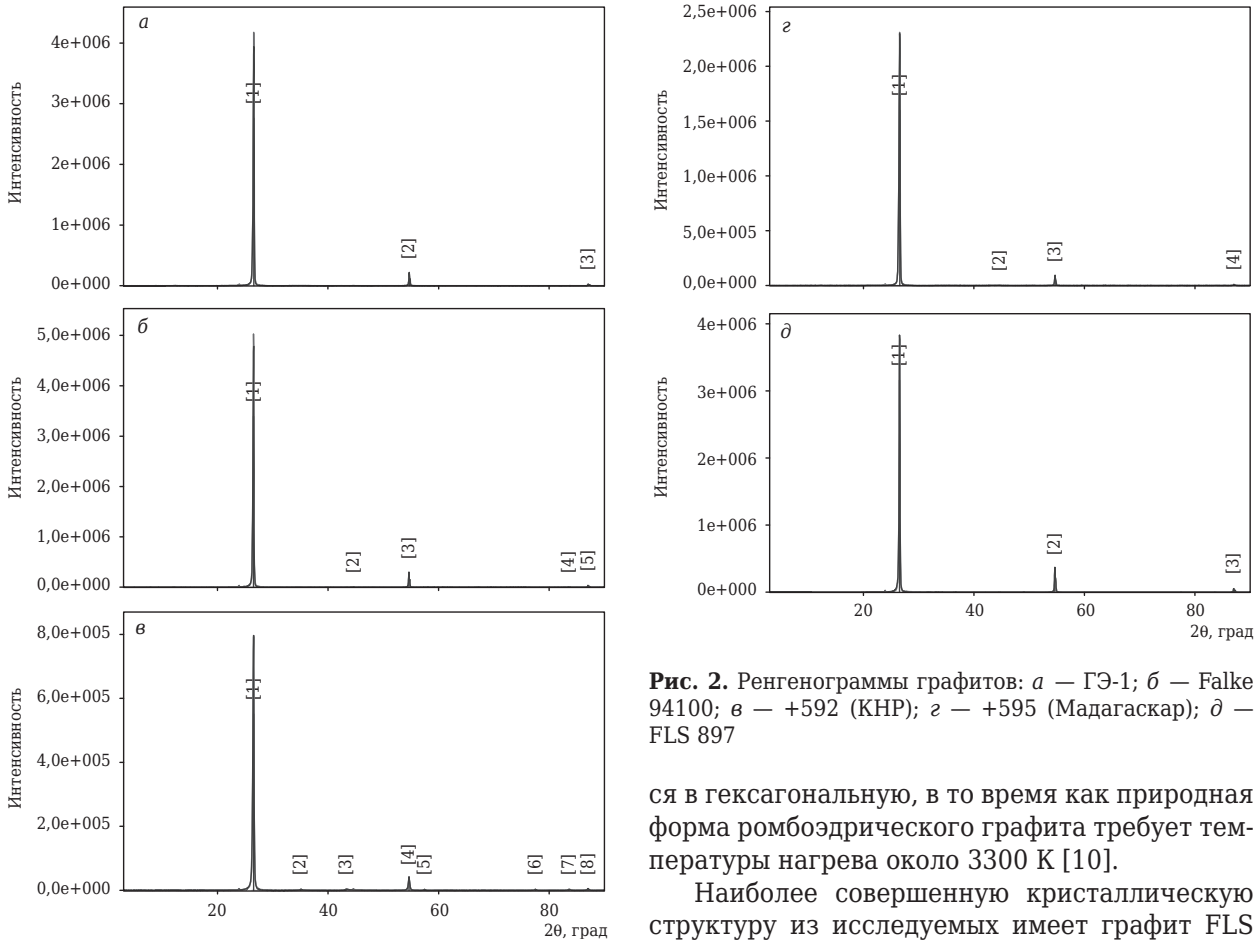

Рис. 2. Ренгенограммы графитов: *а* — ГЭ-1; *б* — Falke 94100; *в* — +592 (КНР); *г* — +595 (Мадагаскар); *д* — FLS 897

честве до 20–30 %. Гексагональная структура является двухслойной, а ромбоэдрическая — трехслойной. Высокотемпературная обработка графита превращает ромбоэдрическую структуру в гексагональную. Ромбоэдрическая структура получается при тонком помоле графита и при 1600–1800 К способна превращаться в гексагональную, в то время как природная форма ромбоэдрического графита требует температуры нагрева около 3300 К [10].

Наиболее совершенную кристаллическую структуру из исследуемых имеет графит FLS 897 производства Норвегии (самую маленькую полуширину пиков — FWHM и самый большой размер первичных идеальных кристаллов — ОКР). Затем по степени совершенности следуют бразильский графит (Falke 94100), тайгинский графит (ГЭ-1), графит производства Мадагаскара +595 и графит производства КНР +592.

Таблица 6. **Результаты анализа *ДСК*-кривых исследуемых графитов**

Графит	Потеря массы, %	Температура, °С			Суммарный тепловой эффект, Дж/г	Скорость потери массы*, %/мин
		начала потерь массы	начала теплового эффекта	максимума теплового эффекта		
ГЭ-1	95,18	797,5	676,8	902,2	6446	0,78
Falke 94100	95,55	853,2	776,9	967,0	5452	0,57
+592 (КНР)	93,51	708,4	633,0	822,3	5772	0,97
+595 (Мадагаскар)	97,02	913,1	861,3	1022,3	5712	0,59
FLS 897	97,14	813,3	751,1	898,8	5900	0,62

* В установившемся режиме.

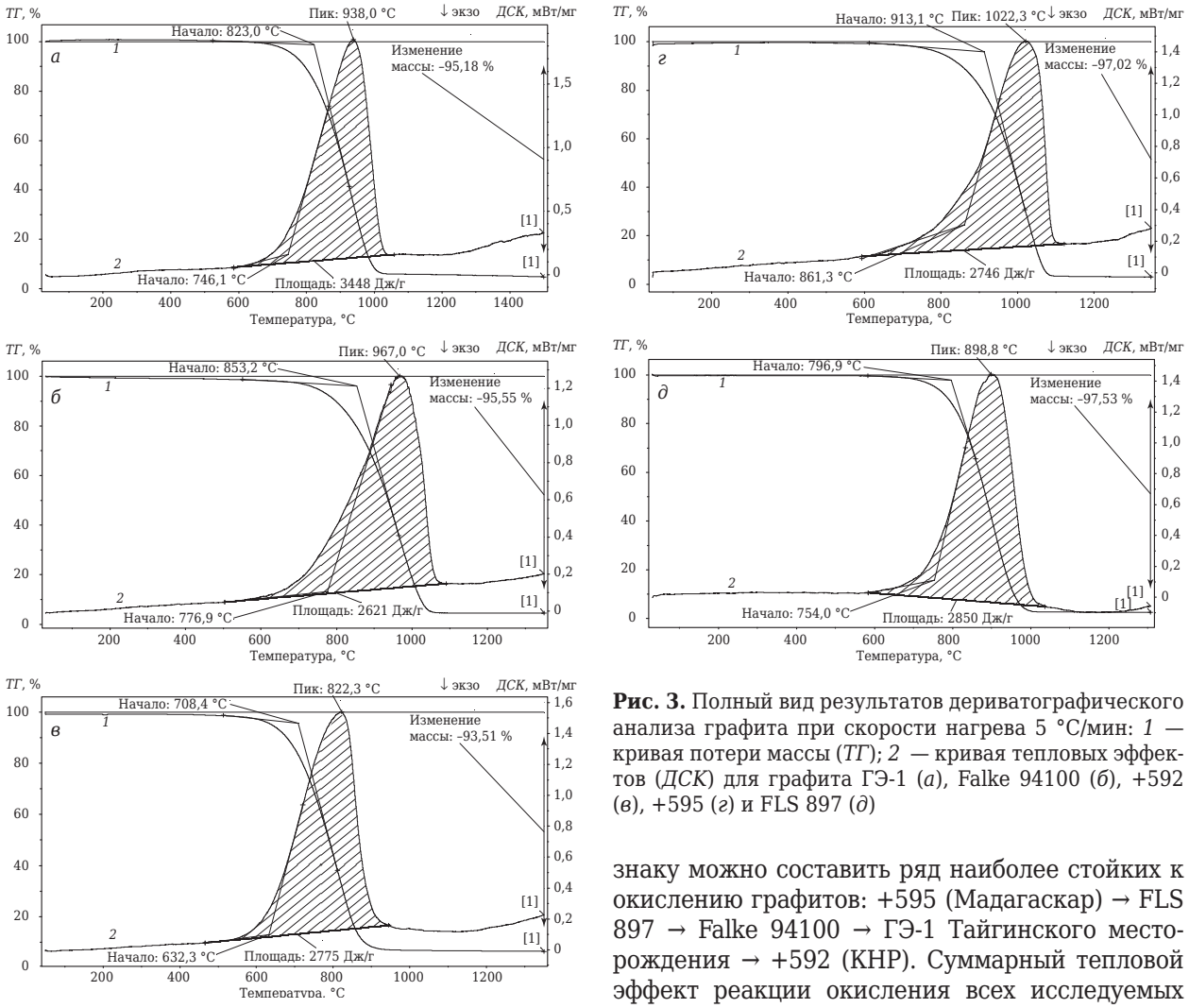

Рис. 3. Полный вид результатов дериватографического анализа графита при скорости нагрева 5 °С/мин: *1* — кривая потери массы (*ТГ*); *2* — кривая тепловых эффектов (*ДСК*) для графита ГЭ-1 (*а*), Falke 94100 (*б*), +592 (*в*), +595 (*г*) и FLS 897 (*д*)

СТОЙКОСТЬ К ОКИСЛЕНИЮ ИССЛЕДУЕМЫХ ГРАФИТОВ

Полный вид кривых дериватографического анализа исследуемых материалов при скорости нагрева 5 °С/мин показан на рис. 3 и приведен в табл. 6. В свойствах исследуемых графитов проявляется закономерность: чем выше суммарные потери массы (ниже зольность), тем выше температуры начала окисления (начала потерь массы и начала теплового эффекта). По этому признаку можно составить ряд наиболее стойких к окислению графитов: +595 (Мадагаскар) → FLS 897 → Falke 94100 → ГЭ-1 Тайгинского месторождения → +592 (КНР). Суммарный тепловой эффект реакции окисления всех исследуемых графитов примерно одинаков — находится в интервале 5500–6500 кДж/г и, по-видимому, связан со структурой собственно графита и с количеством примесей в нем. Скорость потери массы наибольшая у графита +592 (0,97 °С/мин), наименьшая — у графита Falke 9280 (0,57 °С /мин).

ВЫВОДЫ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ экспериментальных данных показывает, что при сравнительно высоком содержании

углерода в графитах их физико-химические характеристики заметно различаются. Так, по размеру чешуек графиты Мадагаскара (+595) и КНР (+592) заметно выделяются среди исследуемых материалов (см. табл. 2). Известно [1], что чем крупнее чешуйки графита, тем более он устойчив к окислению. Температура начала окисления графита +595 самая высокая и составляет 913,1 °С (см. табл. 6). В этом отношении четко прослеживается взаимосвязь: чем больше тонких фракций, тем больше золы образуется при окислении графита (см. табл. 2). По всей вероятности, в тонких фракциях при измельчении горной породы сосредотачиваются примеси. Так, в графитах ГЭ-1 и +592 суммарное содержание фракций –0,25 мм составляет соответственно 75,1 и 23,3 %, которым соответствует содержание золы 8,32 и 6,16 %. Графит +595, по данным табл. 2, не содержит фракций –0,15 мм. Таким образом, ограниченное содержание таких фракций способствует уменьшению образующейся золы при окислении графитов и снижению температуры начала окисления. У графитов ГЭ-1 и +592 температура начала окисления самая низкая и составляет соответственно 707,5 и 708,4 °С (см. табл. 6). С другой стороны, наличие примесей, затрудняющих процесс окисления графита, вызывает повышенный расход энергии. Суммарный тепловой эффект двух последних графитов составляет 6446 и 5772 Дж/г.

Состояние поверхности и присутствие на ней посторонних включений имеет важное значение для службы огнеупорных изделий, содержащих в своем составе графит. Химический анализ поверхности графитов показывает содержание на ней и между чешуйками алюмосиликатных материалов (линии Al и Si). Соотношение концентраций элементов Al и Si (по интенсивности) у графитов Falke 94100, +592, +595 одинаковое (Al : Si ≈ 1 : 1), в то время как у графитов ГЭ-1 и FLS 897 интенсивность линий Si намного выше, чем линий Al. Как правило, элементам Al и Si сопутствуют в небольшом количестве элементы Na и K, которые, вероятно, входят в состав алюмосиликатных примесей.

Результаты рентгеноструктурного анализа графитов (см. табл. 5) показывают, что исследуемые графиты представлены двумя структурными разновидностями: гексагональным (модификация 2H) и ромбоэдрическим (модификация 3R), которые различаются способом упаковки слоев графита. Наиболее совершенную кристаллическую решетку имеет графит FLS 897, спектр которого демонстрирует наименьшую полуширину рентгеновских линий (FWHM) и наибольший размер первичных кристаллов (ОКР), что видно из табл. 5. По окисляемости графиты располагаются в ряд: +595 → FLS 897 → Falke 94100 → ГЭ-1 → → +592.

Библиографический список

1. ***Кащеев, И. Д.*** Оксидноуглеродистые огнеупоры / *И. Д. Кащеев.* — М. : Интермет Инжиниринг, 2000. — 265 с.

2. ***Аксельрод, Л. М.*** Развитие производства огнеупоров в мире, России, новые технологии / *Л. М. Аксельрод* // Новые огнеупоры. — 2011. — № 3. — С. 106–119.

3. ***Аксельрод, Л. М.*** Развитие огнеупорной отрасли — отклик на запросы потребителей / *Л. М. Аксельрод* // Новые огнеупоры. — 2013. — № 3. — С. 107–122.

4. ***Смирнов, А. Н.*** Основные тенденции развития рынка огнеупорных материалов [Электронный ресурс]. Режим доступа : http://steellab.com.ua/news/2014/01/01.php. Дата доступа 26.06.2014 г.

5. ***Baaske, A.*** Refractory Raw Materials — Developments, Trands, Availability / *A. Baaske, R. Dubers, J. Fandrich* [et al.] // Refractories Worldforum. — 2012. — Vol. 4, № 1. — P. 27–34.

6. ***Соловушкова, Г. Э.*** Состояние дел и тенденции развития производства и использования углеродсодержащих и бескислородных огнеупоров, применяемых в черной металлургии / *Г. Э. Соловушкова* // Огнеупоры. — 1991. — № 4. — С. 35–40.

7. Мировой рынок графита [Электронный ресурс] : Дальграфит 2015 г. URL: http://dalgraphite.com/ru/graphite-market, свободный. — Загл. с экрана. — Яз. рус., англ.

8. ***Земляной, К. Г.*** Исследование возможности оценки технологических свойств графита / *К. Г. Земляной, И. Д. Кащеев, В. М. Устьянцев* // Новые огнеупоры. — 2015. — № 3. — С. 101–108.

Zemlyanoi, K. G. Study of the feasibility of evaluating the processing properties of graphite / *K. G. Zemlyanoi, I. D. Kashcheev, V. M. Ust'yantsev* // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 2. — P. 144–150.

9. Рентгенография в физическом металловедении ; под ред. Ю. А. Багаряцкого. — М. : Науч.-техн. издво лит-ры по черн. и цв. металлургии, 1961. — 368 с.

10. ***Шумпов, С. В.*** Физика углеродистых материалов / *С. В. Шумпов*. — М. : Металлургия, 1972. — 256 с. ■

Получено 14.08.15
© И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, В. М. Устьянцев, С. А. Поморцев, 2015 г.