

Д. т. н. **И. Д. Кашеев**, к. т. н. **К. Г. Земляной** (✉), к. ф.-м. н. **В. М. Устьянцев**

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург,
Россия

УДК 666.767; 666.974.6

ВЛИЯНИЕ ВИДА УГЛЕРОДА НА СВОЙСТВА НЕФОРМОВАННЫХ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ. Часть 1. Исследование структуры и свойств углеродсодержащих материалов

Исследованы микроструктура, фазовый состав и физико-химические свойства отечественных и импортных углеродистых материалов, применяемых в огнеупорных бетонах. Установлено, что графиты различного происхождения имеют разные морфологию поверхности, структуру кристаллической решетки и способность к смачиванию.

Ключевые слова: углерод, бетон, коррозионная стойкость, смачиваемость, структура.

ВВЕДЕНИЕ

Углеродсодержащие неформованные огнеупоры используются в сталелитейной промышленности (футеровка главного желоба доменной печи и др.). Из-за растущего спроса на более энергоэффективные и экологически чистые материалы производители концентрируют свои усилия на создании конструкций из огнеупоров с улучшенными свойствами.

Преимущества введения углерода в огнеупорные материалы общеизвестно [1, 2]. Однако трудности, связанные с распределением этого вида сырья в водной среде, являются одним из основных барьеров для развития и дальнейшего использования углерода в неформованных огнеупорных материалах, и в частности в бетонах. Еще один фактор, сдерживающий применение углерода в неформованных огнеупорах, — низкая стойкость к окислению при температурах выше 600 °C [2, 3].

Графит (природный или синтетический), сажа, пек, кокс и полимерные смолы служат основными источниками введения углерода в неформованные огнеупоры. Эти материалы сильно различаются по свойствам [2]. Следовательно, изучение возможности введения графита в бетоны — перспективная задача [4, 5]. Были предложены возможные подходы к решению проблем, связанных со смачиваемостью углеродсодержащих материалов водой: использование поверхностно-активных веществ (ПАВ) и модификация графитовых поверхностей путем нане-

сения на них оксидных или неоксидных покрытий (химическим осаждением из газовой фазы [2, 5], применением высокоскоростного удара [6], с помощью золь-гель технологии [7–11] и др.), использование органических жид-костей, таких как фенольные смолы для MgO–C-огнеупоров [12, 13]. Однако оксидные зерна трудно диспергируются в органических средах, и для получения оптимальных реологических свойств требуются большие объемы смолы с низкой вязкостью, что связано с увеличением пористости и общей стоимости разработанных огнеупоров. Таким образом, несмотря на многочисленные исследования, водные системы, основанные на гидравлических вяжущих, по-прежнему считаются предпочтительными в большинстве составов углеродсодержащих неформованных огнеупоров [2].

Хотя аморфный углерод (сажа, кокс, пек) лучше диспергируется в воде, его сопротивление окислению меньше, что приводит к значительному снижению механической прочности и коррозионной стойкости огнеупора при высоких температурах [14, 15]. Возможно замедление реакций окисления углеродсодержащих компонентов добавками антиоксидантов: металлов и их сплавов (Al, Si, Mg, Al–Mg), карбидов (SiC, B₄C, Al₄SiC₄), боратов (ZrB₂, CaB₂) и некоторых других соединений. Много работ посвящено оценке эффективности этих добавок и их взаимодействию с водой, кислородом, CO₂ и другими фазами [16–22], которые указывают на необходимость соблюдать осторожность при добавлении антиоксидантов в бетонные смеси [21, 22]. Поэтому выбор подходящих добавок — непростая задача, необходимо определение механизма их взаимодействия с остальными компонентами бетона в различных диапазонах температур [19, 20].



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

Кроме того, в некоторых исследованиях отмечено, что добавление наноантиоксиданта или нанокремнезема вызывает образование новых фаз с особой морфологией: «усы», гантелеобразные формы и др. Это позволит получать огнеупоры с улучшенными свойствами [23, 24].

Работ по исследованию сырьевых материалов для неформованных огнеупоров с использованием углеродсодержащих компонентов опубликовано достаточно много [25–45]. Источниками углерода в них являются графиты различных месторождений, физико-химические и технологические свойства которых изучены [30–35, 45]. Технический углерод, обладая высокой дисперсностью, в составах масс применяется в ограниченном количестве, несмотря на его высокую чистоту [34].

Углеродсодержащие компоненты, получаемые переработкой каменноугольной смолы и нефти, стараются использовать ограниченно из-за большого количества выделяющихся полициклических ароматических углеводородов [12, 24, 38, 39].

Различные синтетические термореактивные смолы и продукты коксования содержат меньше канцерогенных компонентов и при термообработке формируют различные структуры — от близких к аморфной до высокоупорядоченных графитированных структур. В качестве компонентов смол в основном применяют материалы серии Carbores [38], которые экологически более безопасны.

В предыдущем сообщении [46] исследованы некоторые графиты отечественного и зарубежного производства, применяемые при изготовлении углеродсодержащих формованных изделий. В настоящей работе ставилась задача дальнейшего исследования углеродсодержащих материалов различных производителей с целью определения целесообразности их использования в составе неформованных огнеупоров. Исследовали физико-химические свойства углеродистых материалов (зольный остаток, состав золы, размер и степень совершенства кристаллов по величине областей когерентного рассеяния (ОКР), способность к окислению), а также сравнивали свойства образцов низкоцементных корундокарбидкремневоуглеродистых бетонов, изготовленных по общепринятой технологии:

предел прочности при сжатии, открытую пористость, кажущуюся плотность, дополнительную линейную усадку после сушки при 110 °С и обжига при 1100 и 1550 °С.

Исследования были проведены на следующих материалах: графит -196 LFO; microcarbon TG MP 2; графит электродный ГЭ2 (ГОСТ 7478); технический углерод ПЗ24 (ГОСТ 7885); технический графит ГИИ-Б (ТУ 1916-109-071–2009); кокс нефтяной тонкомолотый КЗО (ГОСТ 22898). Подготовка образцов и методы исследования аналогичны приведенным в работе [46]. Зерновой состав и зольность исследованных графитов представлены в табл. 1.

По зерновому составу (в состоянии поставки) углеродсодержащие материалы условно можно разделить на две группы: крупнодисперсные (ГЭ2, ГИИ-Б, КЗО) и тонкодисперсные (-196 LFO, TG MP 2, П 324). Последние имеют 100 %-ный проход через сито 0,15 мм, в то время как у крупнодисперсных он составляет не более 54,8 % (см. табл. 1).

Зольность менее 1 % имеют технический углерод П 324 (0,2 %) и нефтяной кокс КЗО (0,6 %). Остальные материалы содержат золу в количестве от 3,5 (-196 LFO) до 7,6 % (TG MP 2 и ГИИ-Б). Повышенным содержанием золы характеризуются природные углеродсодержащие материалы.

МИКРОСТРУКТУРА ИССЛЕДОВАННЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Графит -196 LFO

Микрофотографии графита -196 LFO представлены на рис. 1. Видно, что структура графита — чешуйчатая, с размером частиц 16–160 мкм (см. рис. 1, в, д). Чешуйки состоят из чистого углерода с вкраплениями фазы с высокой отражающей способностью (см. рис. 1, ж, з). Крупные примеси в виде отдельных частиц размерами, сравнимыми с размером частиц графита, расположены между чешуйками (см. рис. 1, в, е). Поверхность чешуек ровная, гладкая, хорошо закристаллизованная, обломанная и ступенчатая по краям (см. рис. 1, б, г).

Химический состав чешуек графита и примесей на его поверхности представлен на рис. 2 и в табл. 2. Видно, что образец состоит из чешуек

Таблица 1. Зерновой состав и зольность исследованных графитов

Углеродсодержащий материал	Содержание, мас. %, фракции*, мм					Зольность, %
	+0,4	+0,3	+0,25	+0,15	–0,15	
Графит -196 LFO	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	3,5
Microcarbon TG MP 2	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	7,6
Графит электродный ГЭ2	0,0	0,0	3,8	42,3	53,9	3,8
Технический углерод ПЗ24	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	0,2
Технический графит ГИИ-Б	0,0	2,4	5,2	37,6	54,8	7,6
Кокс нефтяной тонкомолотый КЗО	1,7	3,3	6,9	44,1	44,0	0,6
* Фракция +0,5 не содержится.						

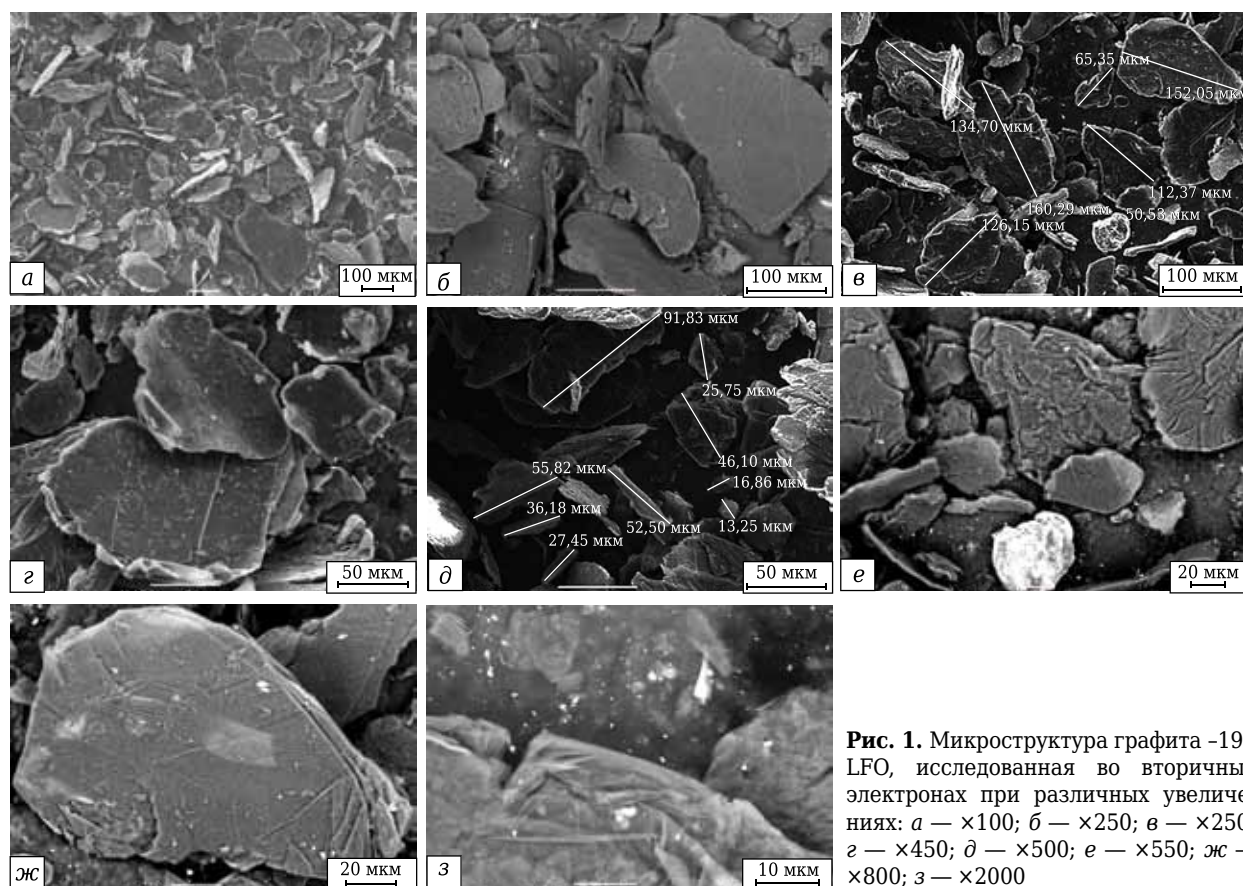


Рис. 1. Микроструктура графита -196 LFO, исследованная во вторичных электронах при различных увеличениях: а — $\times 100$; б — $\times 250$; в — $\times 250$; г — $\times 450$; д — $\times 500$; е — $\times 550$; ж — $\times 800$; з — $\times 2000$

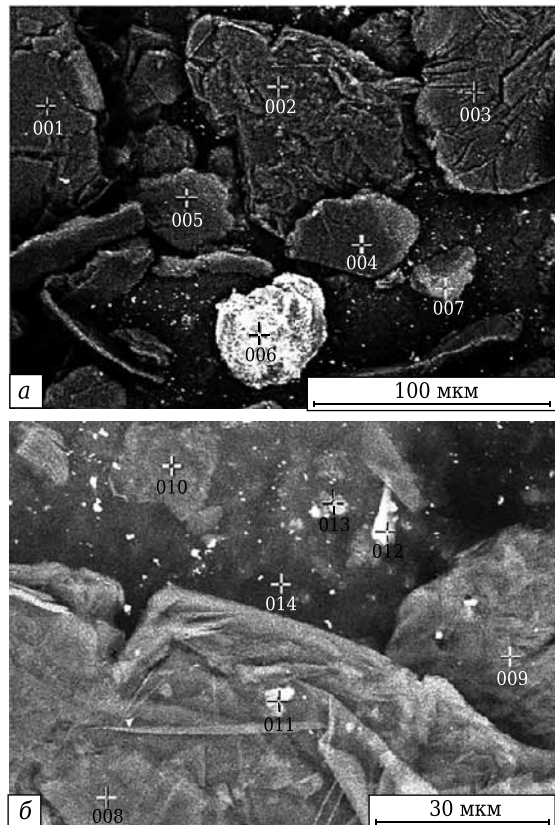


Рис. 2. Точки анализа химического состава образца графита -196 LFO: а, б — см. табл. 2

Таблица 2. Химический состав поверхности графита -196 LFO*, мас. %

Рис. 2, а		Рис. 2, б	
точка 001		точка 008	
элемент	содержание	элемент	содержание
C	99,0403	C	99,6000
O	0,9597	O	0,4000
точка 006		точка 012	
элемент	содержание	элемент	содержание
C	13,8172	C	23,2695
O	10,8937	O	27,3424
Mg	4,4551	Mg	10,3597
Al	11,1783	Al	7,6211
Si	25,2226	Si	12,7140
K	11,7621	Fe	18,6933
Fe	22,6710		

* Предел детектирования при энергиях 5–20 кВ равен $\sim 0,5$ ат. %, ошибка измерения концентрации ± 2 %.

относительно чистого углерода (см. рис. 1, ж, з), между которыми располагается небольшое количество примесей с высоким коэффициентом отражения (см. рис. 2, точки 006, 012), содержащих большое количество металлической фазы.

Графит Microcarbon TG MP 2

Микрофотографии графита Microcarbon TG MP 2 представлены на рис. 3. Видно, что структура графита — обломочная, оскольчатая, с размером частиц 0,62–2,20 мкм (см. рис. 3, е). Частицы состоят

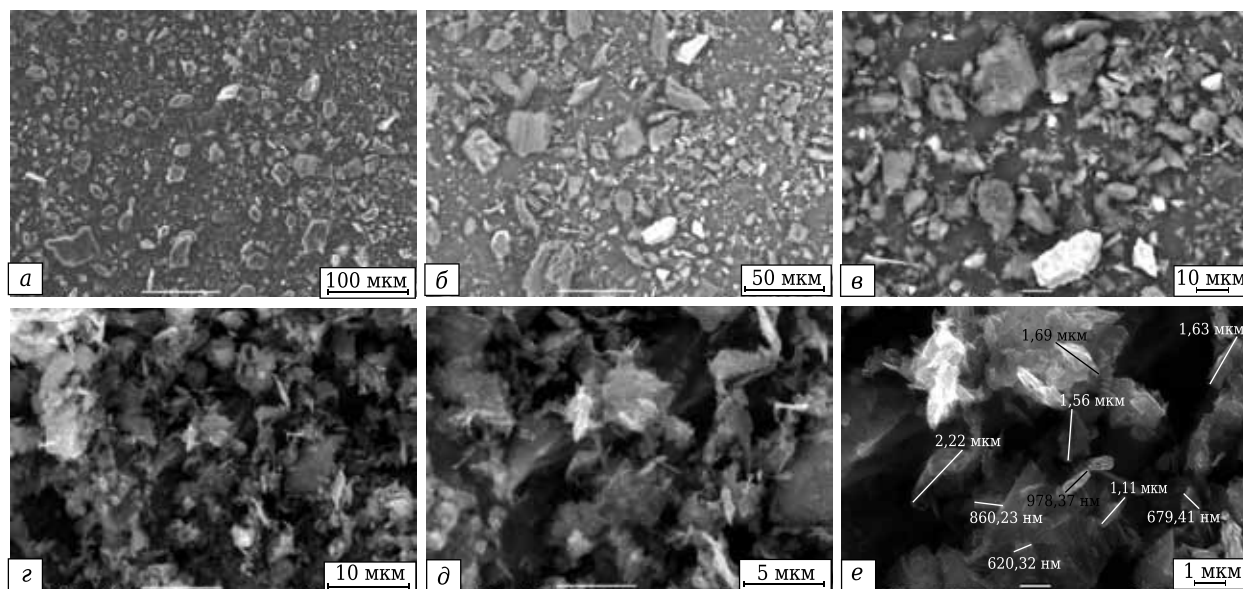


Рис. 3. Микроструктура графита Microcarbon TG MP 2, полученная во вторичных электронах при различных увеличениях: а — $\times 250$; б — $\times 500$; в — $\times 1000$; г — $\times 2500$; д — $\times 5000$; е — $\times 10000$

из чистого углерода; примеси в виде отдельных частиц, сравнимых по размеру с частицами графита, распределены между ними и не агломерированы (см. рис. 3, б, в). Поверхность частиц неровная, обломочная (см. рис. 3, в, д).

Химический состав частиц графита и примесей на его поверхности представлен на рис. 4 и в табл. 3. Видно, что образец графита Microcarbon TG MP 2 состоит из частиц чистого углерода (см. рис. 4, точки 002, 007) и частиц углерода с вкраплениями металлических фаз Si, Al, Fe (см. рис. 4, точки 001, 008 и др.), причем в отдельных частицах наблюдается различное содержание примесей. Имеются частицы с преимущественным содержанием алюминия, кремния и с большим количеством железа, магния, кремния. Кроме того, в материале присутствуют примеси металлических фаз, сравнимые по размерам с частицами углерода. Фазы самостоятельные и характеризуются разной локализацией — частицы кремния и алюминия приближаются по размеру к частицам углерода, железо, щелочные и щелочно-земельные атомы распределены равномерно по всей поверхности частиц.

Таблица 3. Химический состав поверхности графита Microcarbon TG MP 2*, мас. %

Рисунок					
4, а		4, б		4, в	
точка 001		точка 007		точка 012	
элемент	содержание	элемент	содержание	элемент	содержание
C	82,1095	C	97,1390	C	44,8182
O	6,7498	O	2,8610	O	8,4230
Al	3,9110			Mg	12,4978
Si	7,2297			Al	3,1805
				Si	20,6417
				Fe	10,4387
точка 002		точка 008		точка 013	
элемент	содержание	элемент	содержание	элемент	содержание
C	97,6945	C	1,5913	C	79,4569
O	2,3056	O	32,6652	O	3,5706
		Al	1,6423	Al	5,1942
		Si	64,1011	Si	11,7783

* Предел детектирования при энергиях 5–20 кВ равен $\sim 0,5$ ат. %, ошибка измерения концентрации ± 2 %.

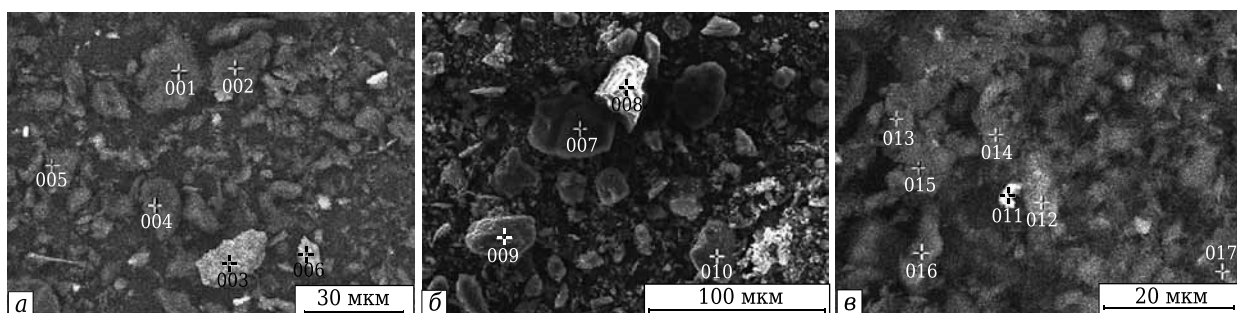


Рис. 4. Точки анализа химического состава образца графита Microcarbon TG MP 2: а–в — см. табл. 3

Графит электродный ГЭ-2

Микрофотографии графита электродного марки ГЭ-2 представлены на рис. 5. Структура графита обломочная, с размерами частиц 6–250 мкм (см. рис. 5, в, е). Частицы пористые, состоящие из мелких че-

шук графита неправильной формы. Тонкодисперсная часть (см. рис. 5, д, е) представлена обломочными частицами неправильной формы. Присутствуют примеси с повышенным коэффициентом отражения в виде отдельных частиц (см. рис. 5, а, б), а так-

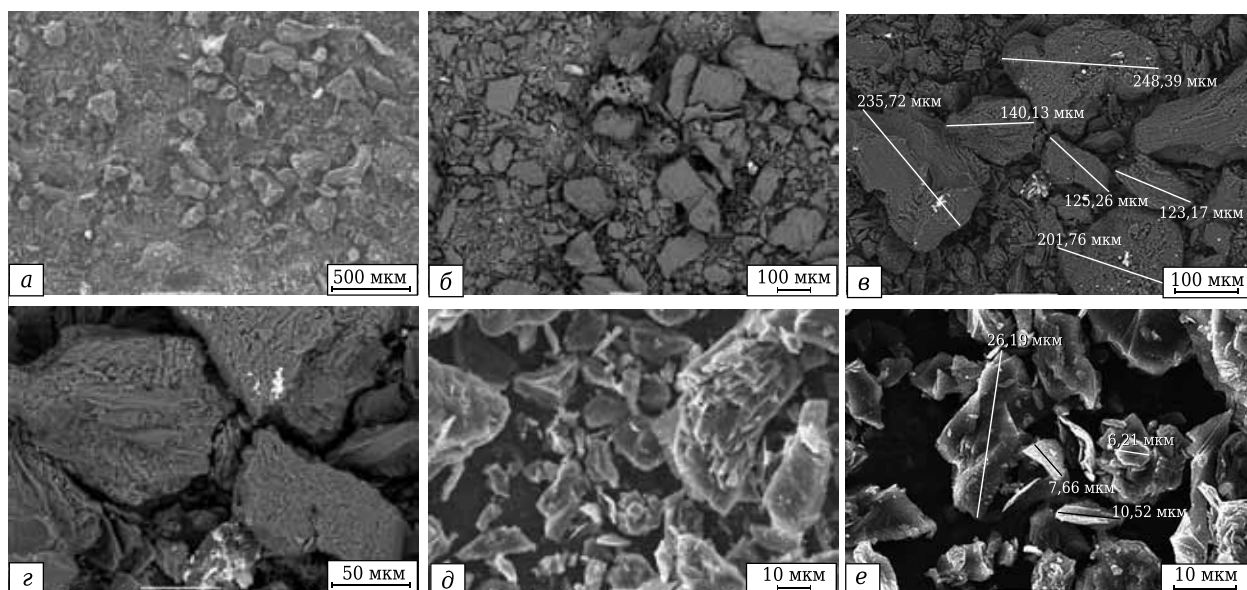


Рис. 5. Микроструктура графита ГЭ-2, полученная во вторичных электронах при различных увеличениях: а — $\times 50$; б — $\times 100$; в — $\times 200$; г — $\times 500$; д — $\times 1000$; е — $\times 2000$

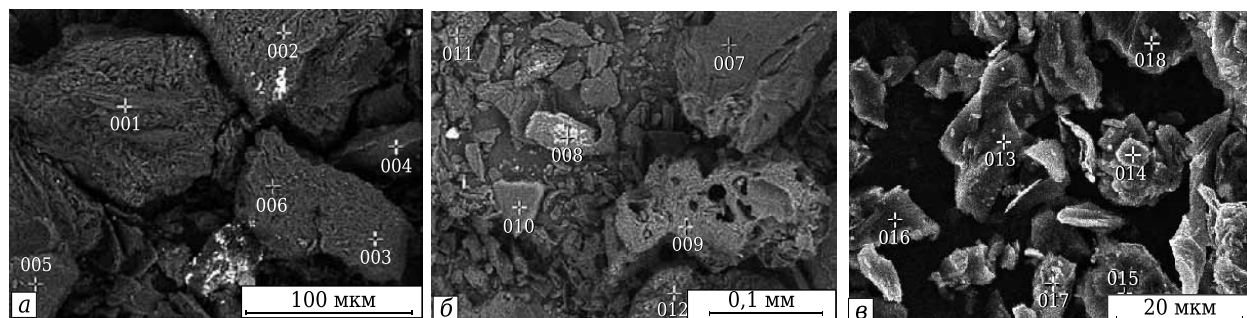


Рис. 6. Точки анализа химического состава образца графита ГЭ-2: а–в — см. табл. 4

Таблица 4. Химический состав поверхности электродного графита ГЭ-2*, мас. %

Рисунок					
6, а		6, б		6, в	
точка 001		точка 007		точка 013	
элемент	содержание	элемент	содержание	элемент	содержание
C	94,5710	C	90,5547	C	94,1378
O	0,4344	O	0,1877	O	0,2331
S	4,9945	S	9,2577	S	5,6291
точка 002		точка 008		точка 014	
элемент	содержание	элемент	содержание	элемент	содержание
C	90,0321	C	5,6805	C	91,3431
O	0,2204	O	0,2092	S	8,6569
S	9,7475	Al	3,7889		
		Si	0,7393		
		P	24,6001		
		S	0,9644		
		K	2,7770		
		Ca	6,0189		
		Fe	55,2218		

* Предел детектирования при энергиях 5–20 кВ равен ~0,5 ат. %, ошибка измерения концентрации ± 2 %.

же вкраплений в частицы графита (см. рис. 5, в, г). Химический состав чешуек графита и примесей на его поверхности представлен на рис. 6 и в табл. 4.

Видно, что образец электродного графита ГЭ-2 состоит из пористых синтетических частиц размерами 6–250 мкм, состоящих из чистого сернистого углерода (содержание серы от 4 до 6 ат. %). Примеси в виде отдельных частиц или вкраплений в частицы углерода представлены металлической фазой на основе железа. Встречаются отдельные частицы с повышенным содержанием серы (до 75 ат. %).

Технический углерод марки ПЗ24

Микрофотографии технического углерода марки ПЗ24 представлены на рис. 7. Материал состоит из аморфных частиц неправильной формы размерами 0,075–0,25 мкм (см. рис. 7, е). Присутствуют примеси в виде частиц размерами от 1 до 10 мкм (см. рис. 7, б) с высоким коэффициентом отражения. Химический состав чешуек графита и примесей на его поверхно-

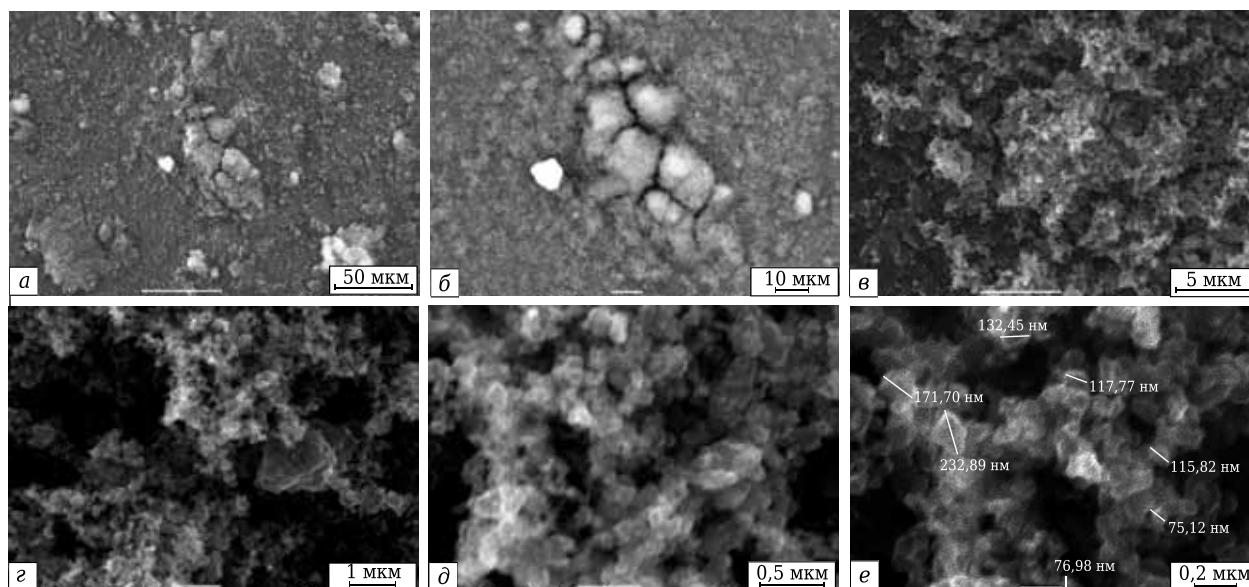


Рис. 7. Микроструктура технического углерода марки П324, полученная во вторичных электронах при различных увеличениях: а — $\times 500$; б — $\times 1000$; в — $\times 5000$; г — $\times 15000$; д — $\times 40000$; е — $\times 65000$

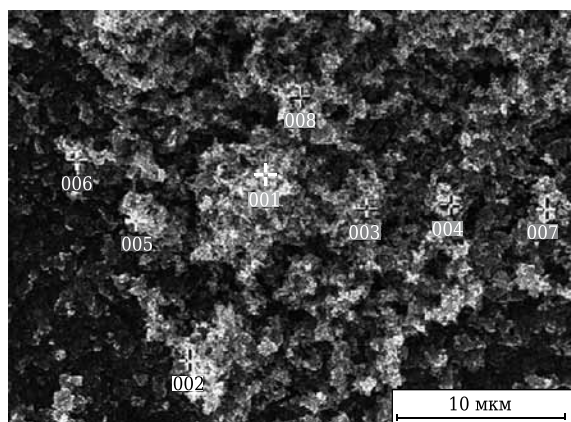


Рис. 8. Точки анализа химического состава образца технического углерода марки П324

Таблица 5. Химический состав поверхности технического углерода марки П324*, мас. %

Рисунок 8			
точка 001		точка 006	
элемент	содержание	элемент	содержание
С	99,1070	С	98,3960
О	0,8930	О	1,6040

* Предел детектирования при энергиях 5–20 кВ равен $\sim 0,5$ ат. %, ошибка измерения концентрации ± 2 %.

сти представлен на рис. 8 и в табл. 5. Из представленных данных видно, что образец состоит из синтетического углерода с размерами частиц 0,075–0,25 мкм.

Технический графит ГИИ-Б

Микрофотографии технического графита марки ГИИ-Б представлены на рис. 9. Материал — много-

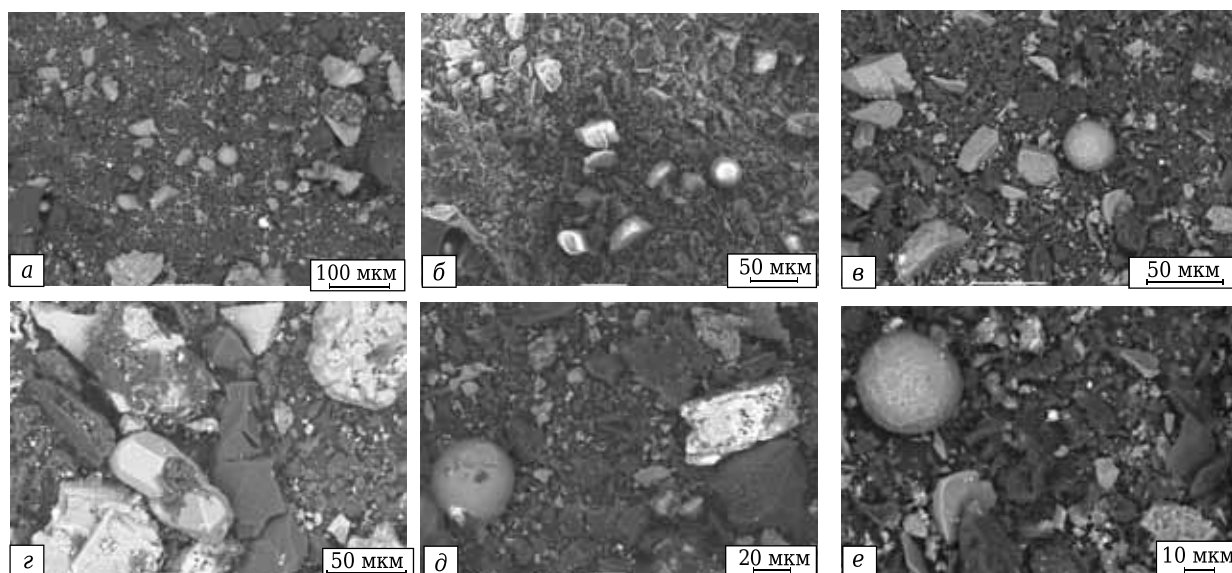


Рис. 9. Микроструктура технического графита марки ГИИ-Б, полученная во вторичных электронах при различных увеличениях: а — $\times 200$; б — $\times 300$; в — $\times 500$; г — $\times 500$; д — $\times 600$; е — $\times 1000$

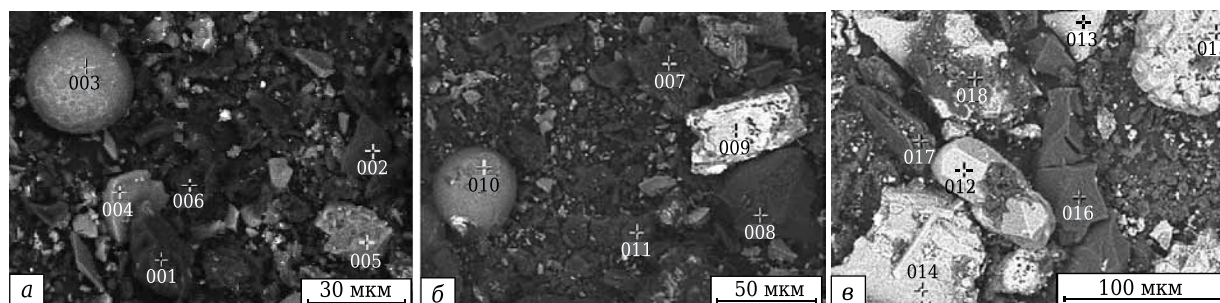


Рис. 10. Точки анализа химического состава образца технического графита марки ГИИ-Б: а–в — см. табл. 6

фазный, состоит из обломочных и оскольчатых частиц углерода, более светлых частиц правильной шарообразной и ограненной формы и неправиль-

Таблица 6. Химический состав поверхности технического графита марки ГИИ-Б*, мас. %

Рисунок					
10, а		10, б		10, в	
точка 001		точка 007		точка 012	
элемент	содержание	элемент	содержание	элемент	содержание
C	76,4575	C	99,5130	C	1,0325
O	7,8710	O	0,4870	O	19,6529
Na	0,3549			Al	1,8387
Al	1,2175			Si	77,4759
Si	11,4342				
S	0,3846				
K	1,6330				
Ca	0,6473				
точка 002		точка 008		точка 013	
элемент	содержание	элемент	содержание	элемент	содержание
C	93,5506	C	96,1568	C	5,4976
O	1,4309	O	1,9872	O	10,3654
Al	2,5972	Si	1,8560	Al	1,6571
Si	2,4214			Si	82,4799

* Предел детектирования при энергиях 5–20 кВ равен ~0,5 ат. %, ошибка измерения концентрации ± 2 %.

ной обломочной, а также из отдельных частиц с высоким коэффициентом отражения. Материал — полидисперсный с размерами частиц от нескольких единиц до 200 мкм. Химический состав чешуек частиц материала представлен на рис. 10 и в табл. 6.

Образец состоит из частиц чистого углерода (см. рис. 10, точка 007), частиц углерода с небольшим количеством металлических примесей (см. рис. 10, точки 002, 008), полиметаллической фазы на основе кремния или карбида кремния (см. рис. 10, точки 003, 005 и др.) и частиц металлической фазы на основе железа (см. рис. 10, точки 012, 013). При этом распределение углерода хорошо коррелирует с распределением серы, а все остальные элементы коррелируют друг с другом.

Кокс нефтяной тонкомолотый КЗО

На рис. 11 представлены микрофотографии тонкомолотого нефтяного кокса марки КЗО. Видно, что материал однофазный, состоит из обломочных и оскольчатых частиц углерода, в качестве примесей присутствуют отдельные частицы с высоким коэффициентом отражения. Материал полидисперсный с размерами частиц от нескольких

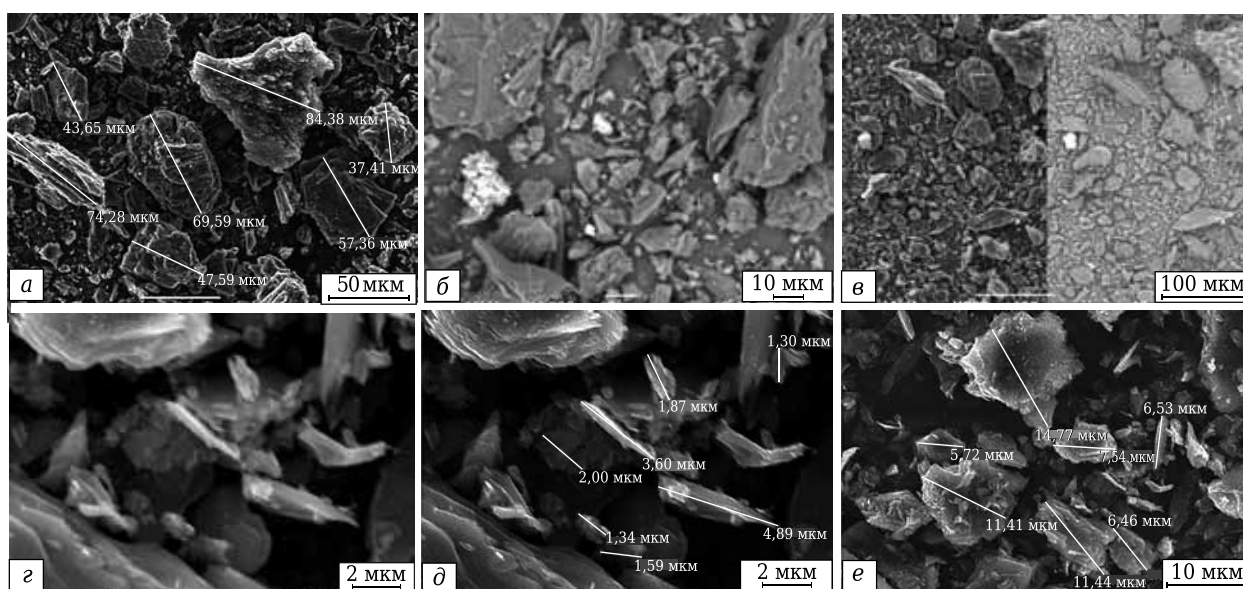


Рис. 11. Микроструктура тонкомолотого нефтяного кокса марки КЗО, полученная во вторичных (а, б, г–е) и в отраженных (в) электронах при различных увеличениях: а — ×500; б — ×1000; в — ×250; г — ×8000; д — ×8000; е — ×2500

единиц до 80 мкм. Химический состав чешуек частиц материала представлен на рис. 12 и в табл. 7.

Из представленных данных видно, что образец состоит из частиц сернистого, частично окисленного углерода (рис. 12, точки 001, 002), в качестве примесей присутствуют частицы полиметаллической фазы на основе алюминия и железа (рис. 12, точка 011) и частицы криолита (рис. 12, точка 010). При этом распределение углерода хорошо коррелирует с распределением серы и железа, щелочные катионы — с фтором.

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ПАРАМЕТРЫ СТРУКТУРЫ ИССЛЕДУЕМЫХ ГРАФИТОВ

Результаты фазового анализа исследованных графитов представлены на рис. 13 и в табл. 8. Размер областей когерентного рассеяния (размер идеального кристалла вещества) оценивали по самой интенсивной линии кристаллического графита $d = 0,335$ нм.

Полученные данные показывают, что графит -196 LFO — природный, мелкочешуйчатый материал с частицами размерами 16–160 мкм, в котором присутствуют крупные примеси в виде отдельных частиц с размерами кристаллов 45,0–50,0 нм, расположенных между чешуйками. Поверхность чешуек ровная, гладкая, хорошо закристаллизованная, обломанная и ступенчатая по краям.

Графит Microcarbon TG MP 2 представлен обломочными зернами с размерами частиц 0,62–2,20 мкм; частицы состоят из кристаллов графита размером около 5,0 нм с примесями железа и щелочных катионов на поверхности. Второй вид примесей представлен отдельными включениями частично восстановленного алюмосиликатного состава, сравнимыми по размеру с частицами графита, примеси распределены между частицами графита.

Графит электродный ГЭ-2 в отличие от первых двух относится к группе крупнозернистых и представлен обломочными дроблеными пористыми частицами неправильной формы размерами 6–250 мкм, монокристаллами графита размерами до 16 нм, состоит из сернистого углерода, содержание серы от 4 до 6 ат. %. Имеются примеси в виде отдельных частиц или вкраплений металлической фазы на основе железа. Встречаются отдельные частицы с повышенным содержанием серы до 75 ат. % и фосфора до 24 ат. %, образующих при окислении золу.

Технический углерод представлен аморфными углеродными частицами неправильной формы размерами 0,075–0,25 мкм. Технический графит марки ГИИ-Б — техногенный многофазный крупнозернистый материал, состоящий из обломочных частиц сернистого углерода, более светлых частиц правильной шарообразной, ограненной шарообразной и неправильной обломочной

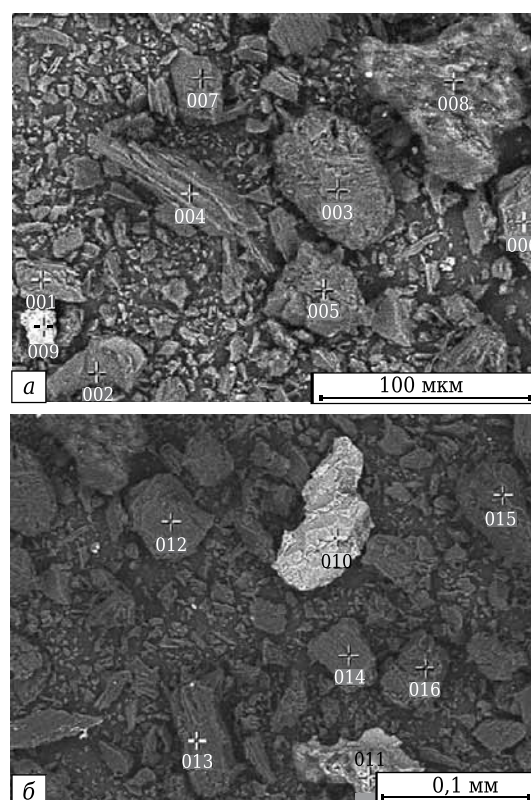


Рис. 12. Точки анализа химического состава образца технического графита марки ГИИ-Б: а, б — см. табл. 7

Таблица 7. Химический состав поверхности технического графита марки ГИИ-Б*, мас. %

Рис. 12, а		Рис. 12, б	
точка 001		точка 010	
элемент	содержание	элемент	содержание
C	19,3795	C	1,5766
O	1,1440	F	68,6205
Al	2,0495	Na	13,2396
S	77,4270	Al	12,7429
		Ca	3,8204
точка 002		точка 011	
элемент	содержание	элемент	содержание
C	86,7684	C	5,9094
O	0,9209	O	22,7218
S	12,3107	F	4,7696
		Na	3,0258
		Al	56,1853
		Si	5,6910
		K	1,6970

* Предел детектирования при энергиях 5–20 кВ равен ~0,5 ат. %, ошибка измерения концентрации ± 2 %.

формы, состоящих из сернистого углерода с небольшим количеством металлических примесей, а также отдельных частиц полиметаллической фазы на основе кремния, железа и карбида кремния. Все примеси в процессе окисления графита образуют золу, содержание которой достигает 7,6 % (см. табл. 1). Материал полидисперсный из частиц размерами от нескольких единиц до 200 мкм с кристаллами графита до 33 нм.

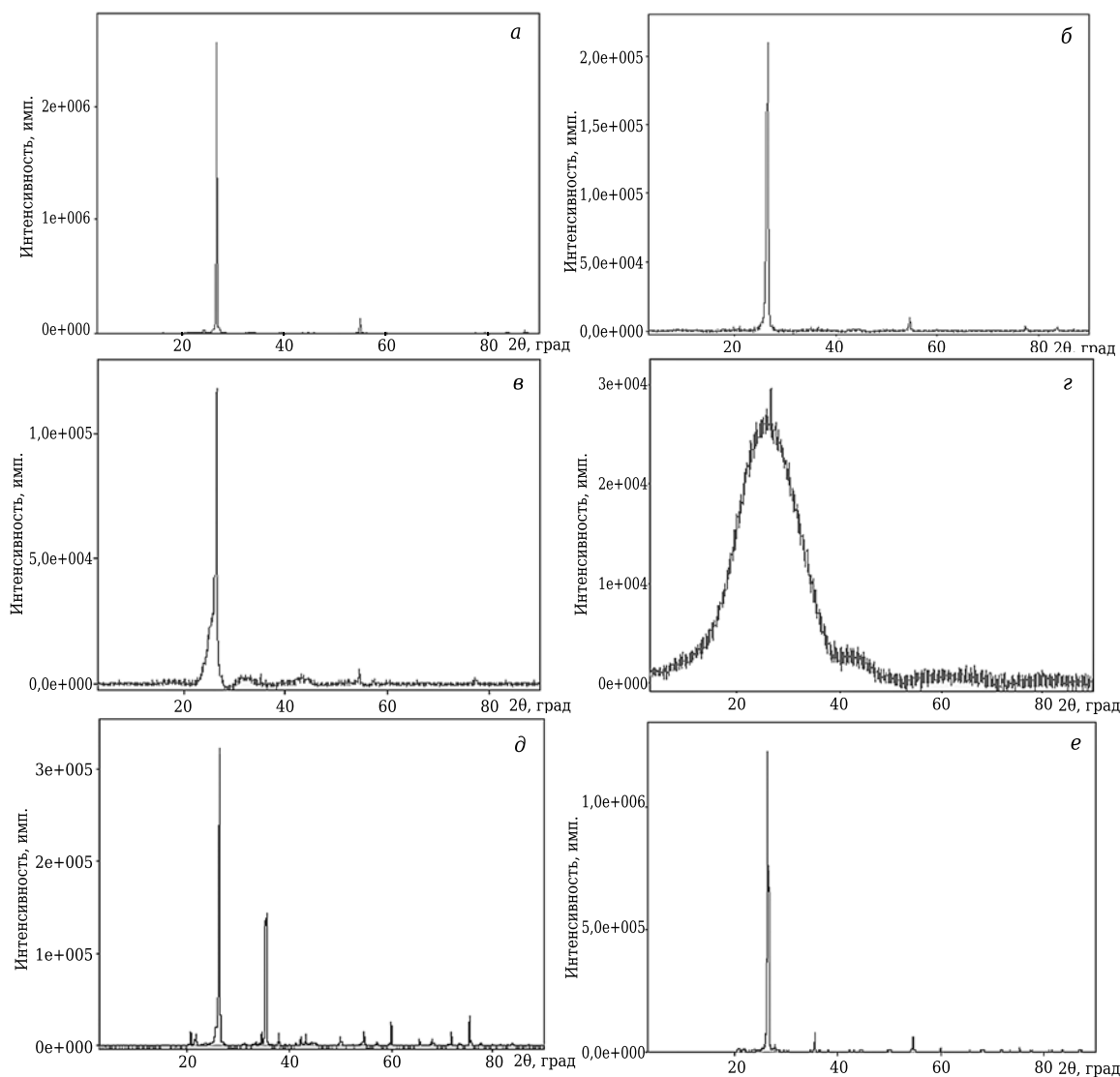


Рис. 13. Рентгенограммы углеродных материалов: графита: а — -196 LFO; б — Microcarbon TG MP 2; в — электродного ГЭ2; г — технического углерода ПЗ24; д — технического графита ГИИ-Б; е — нефтяного кокса КЗО

Таблица 8. Результаты определения параметров кристаллической решетки исследуемых углеродистых материалов

Материал	2θ, град	d, нм	FWHM*, град	hkl	Размер ОКР, нм	Фаза
-196 LFO	26,5791	0,33478	0,178	0;0;2	47,9	Graphite-2H
	54,7093	0,167639	0,157	0;0;4		
Microcarbon TG MP 2	26,503	0,33604	1,700	0;0;2	4,9	»
	54,614	0,16791	0,290	0;0;4		
ГЭ2	26,556	0,33629	0,519	0;0;2	16,4	»
	54,6575	0,16946	0,269	0;0;4		
ПЗ24	—	—	—	—	—	Аморфный углерод
ГИИ-Б	26,5198	0,33583	0,2583	0;0;2	33,0	Graphite-2H
	54,633	0,167856	0,141	0;0;4		
КЗО	26,540	0,33558	0,154	0;0;2	55,2	»
	54,719	0,167612	0,179	0;0;4		

* Стандартная полная ширина на половине высоты.

Тонкомолотый нефтяной кокс КЗО является «крупнозернистым», состоит из обломочных частиц сернистого, частично окисленного угле-

рода с размером частиц до 80 мкм, в качестве примесей присутствуют частицы полиметаллической фазы на основе алюминия и железа и частицы криолита. Размер кристаллов графита в материале достигает 55 нм.

Таким образом, следует отметить:

– применяемые в настоящее время в огнеупорной промышленности техногенные тонкодисперсные продукты — электродный графит, технический графит, нефтяной кокс — содержат значительное количество серы, а в отдельных случаях и фосфора, которые являются крайне вредными примесями при использовании изготовленных на их основе огнеупоров в черной металлургии;

– частично окисленная поверхность и заметное содержание примесей определяют лио-

фильный характер исследуемых материалов, за исключением технического углерода, что позволяет использовать их в водных системах;

– исследуемые материалы, за исключением технического углерода, содержат кристаллический графит, что должно положительно влиять на их стойкость к окислению;

– графит -196 LFO (см. рис. 13, табл. 8) имеет самую совершенную структуру из исследованных материалов; Microcarbon TG MP 2 — материал хорошо закристаллизованный, но размер кристаллов в нем весьма мал и с учетом наличия

примесей его стойкость может быть ниже, чем у природных материалов;

– технические графиты, несмотря на довольно совершенную структуру кристаллов графита (см. табл. 8), характеризуются пористой структурой зерен, что ухудшает их стойкость.

СТОЙКОСТЬ К ОКИСЛЕНИЮ ИССЛЕДУЕМЫХ УГЛЕРОДОВ

Полный вид кривых дериватографического анализа для исследуемых материалов при скорости нагрева 5 °С/мин показан на рис. 14, результаты определений — в табл. 9.

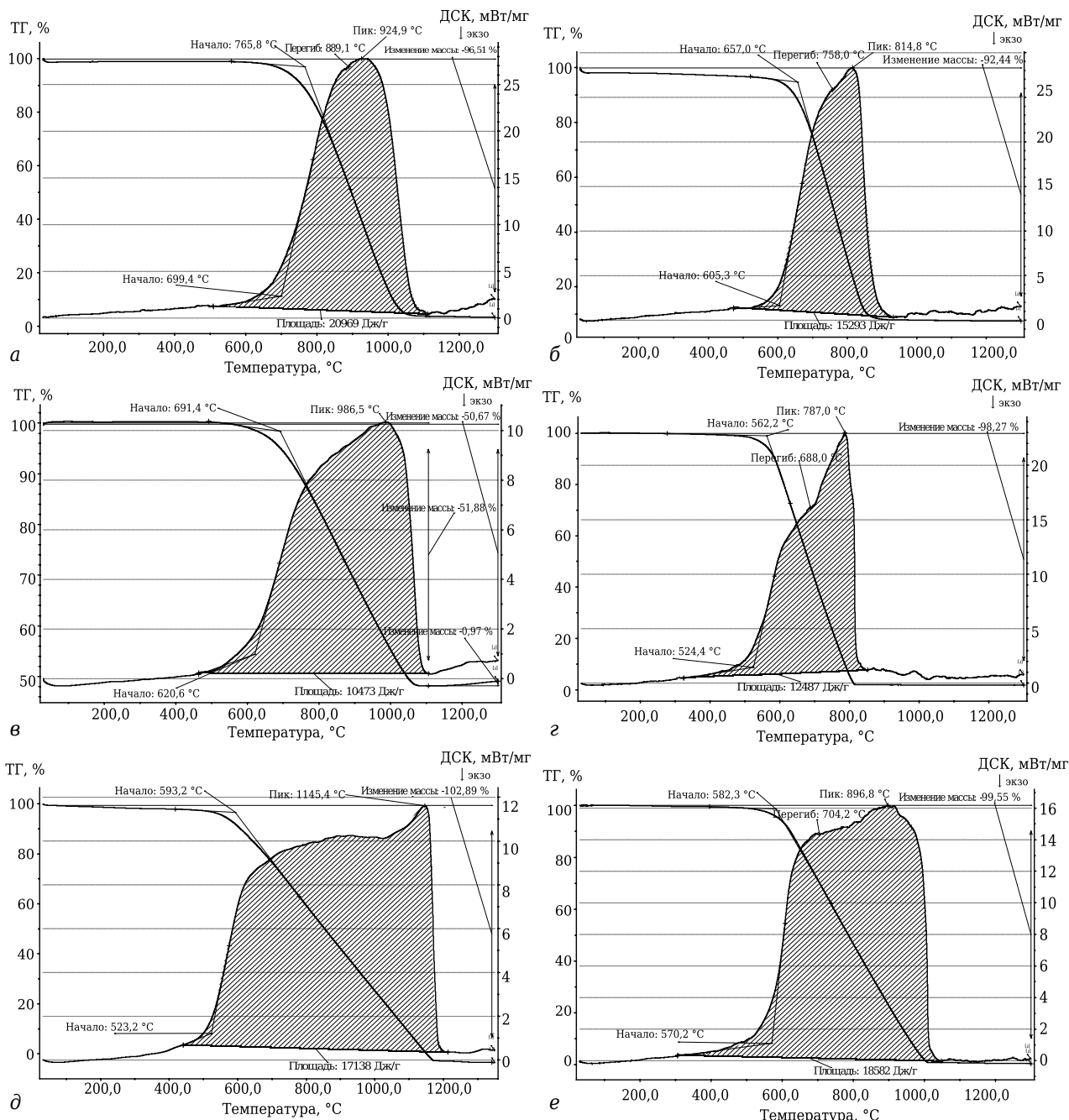


Рис. 14. Результаты ДСК-анализа графита при скорости нагрева 5 °С/мин: 1 — кривая потери массы (ТГ); 2 — кривая тепловых эффектов (ДСК) для графита -196 LFO (а), Microcarbon TG MP 2 (б), ГЭ2 (в), ПЗ24 (г), ГИИ-Б (д) и КЗО (е); заштрихованная область — окисление углерода, соответствующее энергии, выделяющейся/поглощающейся в процессе реакции

Таблица 9. Результаты ДСК-анализа исследуемых образцов

Материал	Потеря массы, %	Температура, °C			Суммарный тепловой эффект, Дж/г	Скорость потери массы*, %/мин
		начала потерь массы	начала теплового эффекта	максимума теплового эффекта		
-196 LFO	96,51	765,8	699,4	924,9	20969	7,0
Microcarbon TG MP 2	92,44	657,0	605,3	814,8	15293	8,7
ГЭ2	96,88	620,5	691,4	986,5	10473	2,7
П324	99,77	562,2	524,4	787,0	12487	7,9
ГИИ-Б	91,88	593,2	523,2	1145,3	17138	3,4
КЗО	99,45	570,2	582,3	896,8	18582	4,8

* В установившемся режиме.

Из исследуемых материалов наилучшую стойкость к окислению имеет графит -196 LFO (характеризуется наиболее высокой температурой начала окисления и средней скоростью потери массы). Техногенные материалы, несмотря на крупнокристаллический характер графита, начинают окисляться при более низких температурах. Меньшая скорость окисления этих материалов определяется большим количеством примесей (серы, металлических фаз).

Результаты исследования окисления графитов (см. табл. 9) согласуются с данными рентгеноструктурных анализов. Более совершенная структура, как правило, является более стабильной и устойчивой к химическому воздействию. Так, размер ОКР для графита -196 LFO составляет 47,9 нм. Следовательно, его поверхность окисления (в процентном отношении) относительно меньше, чем общая. Графит окисляется с торцов чешуек, т. е. площадь торцов чешуек в этом графите меньше, чем у других исследованных материалов.

Размер ОКР нефтяного молотого кокса КЗО хотя и имеет большее значение, чем у графита -196 LFO, но пористая структура зерен и присутствие в нем примесей, вероятно, блокируют поверхность углеродистых чешуек от воздействия кислорода, тем самым повышая значение этого параметра. С другой стороны, дисперсность (а следовательно, и удельная поверхность) нефтяного кокса значительно ниже, что в итоге предопределило скорость его окисления 4,8 %/мин, в то время как высокодисперсный (-0,15 мм) графит -196 LFO окисляется со скоростью 7,0 %/мин. Окисляемость графитов -196 LFO и Microcarbon TG MP 2, имеющих равную дисперсность, примерно одинакова и составляет 7,0 и 8,7 %/мин, несмотря на большое различие в величинах первичных кристаллов графита (ОКР), которые составляют 47,9 и 4,9 нм соответственно.

Совершенство структуры графита -196 LFO предопределило наивысшую температуру начала его окисления по сравнению с другими исследованными материалами (см. табл. 3), и этот показатель, по-видимому, наиболее значим для оценки качества графитов и прогноза их стойкости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования углеродных материалов, применяемых при производстве неформованных огнеупоров: графита марки -196 LFO, графита Microcarbon TG MP 2, электродного графита марки ГЭ2, технического углерода марки П324, технического графита марки ГИИ-Б и нефтяного тонкомолотого кокса марки КЗО.

По дисперсному составу исследованные углеродные материалы можно условно разделить на две группы: мелкодисперсные с преобладающим размером частиц < 0,15 мм и крупнодисперсные с преобладающим размером частиц > 0,15 мм, свойства которых различаются. К мелкодисперсным относятся графит марки -196 LFO, Microcarbon TG MP 2, углерод П324. Скорость окисления (см. табл. 9) мелкодисперсных природных материалов составляет 7,0–8,7 %/мин, крупнодисперсных (крупнозернистых) материалов 2,7–4,8 %/мин.

Структура исследованных углеродных материалов также различается. Так, у природного графита -196 LFO наблюдается первичная ОКР размером 47,9 нм, что свидетельствует о совершенстве его структуры. Наименьшую величину ОКР имеет углеродный материал Microcarbon TG MP 2, она равна 4,9 нм, что близко к значению, характерному для аморфного углерода. Значения ОКР хорошо согласуются с показателями скорости окисления углерода, что может служить надежным оценочным физическим параметром углеродных материалов.

Библиографический список

1. *Planchon, J. P.* Development of new generation high performance solutions for steel ladle refractory lining / *J. P. Planchon, J. Lee* // Proceedings of 47th International Colloquium on Refractories, Aachen, Germany, 2004. — P. 162–166.
2. *Zhang, S.* Carbon containing castables: current status and future prospects / *S. Zhang, W. E. Lee* // British Ceramic Transactions. — 2002. — Vol. 1, № 101. — P. 1–8.
3. *Ewais, E. M. M.* Carbon based refractories / *E. M. M. Ewais* // J. Ceram. Soc. Japan. — 2004. — № 112. — P. 517–532.

4. **Zhou, N.** Elaboration of Al_2O_3 -based graphite containing castables / N. Zhou // Thesis. Montreal University. — 2000. — P. 1–207.
5. **Zhou, N.** Different approaches to incorporating natural flake graphite into Al_2O_3 -SiC-C castables / N. Zhou, M. Rigaud // China's Refract. — 1998. — Vol. 4, № 7. — P. 3–10.
6. **Sakamoto, S.** Graphite containing unshaped refractories / S. Sakamoto, Y. Ono // Taikabutsu Overseas. — 1994. — № 14. — P. 47–51.
7. **Liu, X.** Low-temperature preparation of titanium carbide coatings on graphite flakes from molten salts / X. Liu, S. Zhang // J. Amer. Ceram. Soc. — 2008. — Vol. 2, № 91. — P. 667–670.
8. **Zhang, S.** Improving the water-wettability and oxidation resistance of graphite using $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ sol-gel coatings / S. Zhang, W. E. Lee // J. Europ. Ceram. Soc. — 2003. — № 23. — P. 1215–1221.
9. **Saberi, A.** Development of MgAl_2O_4 spinel coating on graphite surface to improve its water-wettability and oxidation resistance / A. Saberi, F. Golestani-Fard, H. Sarpooolaky [et al.] // Ceram. Intern. — 2009. — № 35. — P. 457–461.
10. **Ansar, S. A.** Development of mullite and spinel coating on graphite for improved water-wettability and oxidation resistance / S. A. Ansar, S. Bhattacharya, S. Dutta [et al.] // Ceram. Intern. — 2010. — № 36. — P. 1837–1844.
11. **Ye, J.** Molten salts and characterization of SiC coated carbon black particles for refractory castable applications / J. Ye, S. Zhang, W. E. Lee // J. Europ. Ceram. Soc. — 2013. — № 33. — P. 2023–2029.
12. **Bittencourt, C. S.** Thermosetting resins and the production of carbon containing refractories: theoretical basis and insights for future developments / C. S. Bittencourt, V. C. Pandolfelli // Ceramica. — 2013. — Vol. 349, № 59. — P. 1–26.
13. **Pagliosa, C.** R2U — Ready to use castables / C. Pagliosa, V. C. Pandolfelli // Amer. Ceram. Soc. Bull. — 2008. — № 87. — P. 22–25.
14. **Campos, K. S.** The influence of B_4C and MgB_2 additions on the behavior of MgO -C bricks / K. S. Campos, G. F. B. Lenz and Silva, E. H. M. Nunes, W. L. Vasconcelos // Ceram. Intern. — 2012. — № 38. — P. 5661–5667.
15. **Luz, A. P.** Thermo-mechanical-chemical characterization of high-carbon-containing refractory castables / A. P. Luz, F. A. O. Valenzuela, V. G. Domiciano [et al.] // J. Tech. Assoc. Refr. (Japan). — 2009. — № 29. — P. 3–7.
16. **Yamaguchi, A.** Effect of refractory oxides on the oxidation of graphite and amorphous carbon / A. Yamaguchi, S. Zhang, J. Yu // J. Amer. Ceram. Soc. — 1996. — № 79. — P. 2509–2511.
17. **Luz, A. P.** Antioxidants performance in carbon containing refractories / A. P. Luz, V. C. Pandolfelli // Ceramica. — 2007. — № 53. — P. 334–344.
18. **Luz, A. P.** Thermo-mechanical properties and post-mortem evaluation of Al_2O_3 - SiO_2 -SiC-C refractory castables / A. P. Luz, V. G. Domiciano, M. A. M. Brito, V. C. Pandolfelli // J. Tech. Assoc. Refr. (Japan). — 2009. — № 29. — P. 83–86.
19. **Luz, A. P.** Improved oxidation resistance of high-carbon-containing castables (HCCCs) via antioxidant-blend / A. P. Luz, F. A. O. Valenzuela, V. G. Domiciano [et al.] // Amer. Ceram. Soc. Bull. — 2009. — № 88. — P. 40–46.
20. **Rigaud, M.** New additives in carbon-bonded refractories. Ceramic: charting the future / M. Rigaud // Techna Sri. — 1995. — P. 399–420.
21. **Domiciano, V. G.** Corrosion resistance of metal powders for high-carbon-containing refractory castables with different binders / V. G. Domiciano, V. C. Pandolfelli // Refractories Applications and News. — 2008. — Vol. 5, № 13. — P. 10–16.
22. **Studart, A. R.** Reaction of aluminum powder with water in cement-containing refractory castables / A. R. Studart, M. D. M. Innocentini, I. R. Oliveira, V. C. Pandolfelli // J. Europ. Ceram. Soc. — 2005. — № 25. — P. 3135–3143.
23. **Arasu, V. C.** Effect of nano-titania addition on the properties of magnesia carbon system / V. C. Arasu, S. Das, S. Adak, A. K. Chattopadhyay // Proceedings UNITECR'11. Kyoto, Japan, 2011. — P. 1–4.
24. **Aneziris, C. G.** Functional refractory material design for advanced thermal shock performance due to titania additions / C. G. Aneziris, U. Klippel, W. Scharfl [et al.] // Int. J. Appl. Ceram. Technol. — 2007. — № 4. — P. 481–489.
25. **Shand, M. A.** The chemistry and technology of magnesia / M. A. Shand // Wiley-Inter-science. — New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., 2006. — P. 1–30.
26. **Kopanda, J. E.** Production processes, properties, and applications for calcium aluminate cements / J. E. Kopanda, G. MacZura // Alumina Chemicals, Science and Technology : handbook, 1990. — P. 171–183.
27. **Pierson, H. O.** Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: properties, processing and applications / H. O. Pierson // Noyes Publications, Park Ridge, 1993. — 417 p.
28. **Lee, W. E.** Castable refractory concretes / W. E. Lee, W. Vieira, S. Zhang [et al.] // Intern. Materials Reviews. — 2001. — Vol. 3, № 46. — P. 145–167.
29. **Authier-Martin, M.** The mineralogy of bauxite for producing smelter-grade alumina / M. Authier-Martin, G. Forte, S. Ostap, J. See // J. Mineralogy. — 2001. — P. 36–40.
30. **Abderrazak, H.** Silicon carbide: synthesis and properties [Электронный ресурс] / H. Abderrazak, E. S. B. H. Hmida; ed. Rosario Gerhardt // Chapter 16, Properties and applications of silicon carbide. — 2011. — P. 362–388. Режим доступа : <http://www.intechopen.com/books/properties-and-applications-of-silicon-carbide/silicon-carbide-synthesis-and-properties>.
31. **Krivokorytov, E. V.** High-carbon binders in refractories and corrosion-resistant ceramics technology: a review / E. V. Krivokorytov, A. G. Gur'ev, B. I. Polyak // Glass and Ceramics. — 1998. — № 55. — P. 144–147.
32. **Juri, G.** High purity graphite powders for high performance [Электронный ресурс] / G. Juri, H. A. Wilhelm, J. L'Heureux. — TIMCAL Ltd. Режим доступа : [http://www.timcal.com/scopi/group/timcal/timcal.nsf/pagesref/MCOA-7S6H6L/\\$File/High_purity_graphite_powders_for_high_performance.pdf](http://www.timcal.com/scopi/group/timcal/timcal.nsf/pagesref/MCOA-7S6H6L/$File/High_purity_graphite_powders_for_high_performance.pdf). Accessed in October 2013.
33. Carbon compounds [Электронный ресурс]. Режим доступа : <http://chemistry.tutorvista.com/organic-chemistry/carbon-compounds.html>. Accessed in October 2013.
34. **Landy, R. A.** Magnesia refractories / R. A. Landy // Chapter 5. Refractories handbook. — CRC Press, 2004. — P. 109–150.
35. **Crossley, P.** Graphite high-tech supply sharpens up / P. Crossley // Industrial Minerals. — 2000. — P. 31–47.

36. **Bruno, A.** Synthetic graphite is purer but the future belongs to natural graphite [Электронный ресурс]. Graphite & Graphene Intel. Режим доступа : <http://investorintel.com/graphite-graphene-intel/synthetic-graphite-is-purer-but-the-future-belongs-to-natural-graphite/>. Accessed in October 2013.

37. **Bag, M.** Development of environmently friendly new generation MgO–C brick using nano carbon : dissertation / M. Bag. — Rourkela. : National Institute of Technology Rourkela, 2011. — 73 p.

38. **Krivokorytov, E. V.** High-carbon binders in refractory's and corrosion-resistant ceramics technology: a review / E. V. Krivokorytov, A. G. Gur'ev, B. I. Polyak // Glass and Ceramics. — 1998. — № 55. — P. 144–147.

39. **Bittencourt, C. S.** Carbon containing refractories: properties, characteristics and variables in their composition / C. S. Bittencourt, V. C. Pandolfelli // Ceramica. — 2013. — Vol. 349, № 59. — P. 84–114.

40. **Aneziris, C. G.** Microstructure evaluation of MgO–C-refractories with TiO₂- and Al-additions / C. G. Aneziris, J. Hubalkova, R. Barabas // J. Europ. Ceram. Soc. — 2007. — № 27. — P. 73–78.

41. **Aneziris, C. G.** Flexibility of MgO–C refractories due to bending tests / C. G. Aneziris, D. Borzov, M. Hampel, J. Ulbricht // Proceedings of 47th International Colloquium on Refractories, Aachen, Germany, 2004. — P. 51–54.

42. **Chanda, M.** Industrial polymers, specialty polymers and their applications / M. Chanda, S. K. Roy // CRC Press. — 2008. — P. 87–96.

43. Рентгенография в физическом металловедении / под ред. Ю. А. Багаряцкого. — М. : Науч.-техн. изд-во лит-ры по черн. и цв. металлургии, 1961. — 368 с.

44. **Бугеев, А. М.** Металлургия стали / А. М. Бугеев, В. М. Бугеев. — М. : МГТУ, 2000. — 544 с.

45. **Вислогужева, Э. А.** Анализ влияния качества периклазоуглеродистых огнеупоров на свойства футеровки конвертеров / Э. А. Вислогужева, И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной // Новые огнеупоры. — 2013. — № 3. — С. 129–133.

Visloguzova, E. A. Analysis of the effect of periclase-carbon refractory quality on converter lining life / E. A. Visloguzova, I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 54, № 2. — P. 83–87.

46. **Кащеев, И. Д.** Исследование структуры и свойств графитов для производства огнеупоров. Часть 1. Физико-химические исследования графитов различных месторождений / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной, В. М. Устьянцев, С. А. Поморцев // Новые огнеупоры. — 2015. — № 11. — С. 8–15.

Kashcheev, I. D. Study of the structure and properties of graphites for refractory production. Part 1. Physicochemical study of graphites from different deposits / I. D. Kashcheev, K. G. Zemlyanoi, V. M. Ust'yantsev, S. A. Pomortsev // Refractories and Industrial Ceramics. — 2016. — Vol. 56, № 6. — P. 577–582. ■

Получено 06.05.16

© И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной,
В. М. Устьянцев, 2016 г.

Министерство образования и науки Украины
Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»
ПАО «УкрНИИОгнеупоров имени А. С. Бережного»



Международная научно-практическая конференция

**«Пятые научные чтения имени
академика НАНУ А. С. Бережного
«Физико-химические проблемы
в технологии тугоплавких
и неметаллических материалов»**

к 90-летию кафедры технологии керамики,
огнеупоров, стекла и эмалей»

11–14 октября 2016 г.

г. Харьков, Украина



Тематика конференции:

Секция 1. Керамические материалы и огнеупоры:
от теории к практике

Секция 2. Химия и технология вяжущих
и композиционных материалов

Секция 3. Физико-химические основы технологии
конструкционных, в том числе наноструктурных
материалов

Секция 4. Стеклоэмали и стеклокомпозиционные
материалы и покрытия.

Контактная информация:

Федоренко Елена Юрьевна fedorenko_e@ukr.net
+380507130335, +380632970313

Савова Оксана Викторовна savova_oksana@ukr.net
+380502010444

Корогодская Алла Николаевна korogodskaya@yandex.ru
+380662296068

Воронов Геннадий Константинович voronov1976@ukr.net
+380661449973