

ЧИСТОТА ГРАФИТОВЫХ И УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

О.Г. Капленко, И.В. Гурин, Т.С. Яковицкая

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина*

E-mail: igor@kipt.kharkov.ua, тел./факс +38(057)335-39-83

Одним из критериев оценки чистоты углерод-графитовых материалов является их зольность. Представлены сводные литературные данные по содержанию золы для промышленных графитов и углеродных тканей, доступных в Украине, в сравнении с экспериментальными данными по содержанию золы в упомянутых материалах и композитах на их основе. Полученные результаты свидетельствуют, что основное загрязнение в материал попадает из асбестовых пористых форм, которые используются в производственном цикле.

Применение графитовых изделий в различных отраслях промышленности с разнообразными условиями эксплуатации определяет специфику марок выпускаемого графита. Практически для каждой области применения, исходя из условий эксплуатации, создана своя марка этого материала. Различаются они между собой физико-химическими показателями: плотностью, зольностью, прочностью, размерами зерен и др. По значениям зольности говорят о чистоте данного материала (о

количестве минеральных примесей в составе - золы). Воздействие высокой температуры в сочетании с контролируемой активной газовой средой позволяет получать требуемый уровень чистоты углерод-графитовых материалов, например, снижать содержание золы до $10^{-4} \dots 10^{-5}$ мас.%, при содержании ее в исходных материалах до 0,5 мас.%.

В зависимости от минералогического типа и вида потребления графит выпускают следующих марок (табл. 1) [1-3].

Таблица 1

Марки графита

Тип	Вид графита	Марка	Доля золы, мас. %, не более	ГОСТ, ТУ	Основное назначение
1	2	3	4	5	6
Природный кристаллический	Специальный малозольный	ГСМ-1	0,1	18191-78	Для экспорта и производства изделий специального назначения
		ГСМ-2	0,5		
	Аккумуляторный	ГАК-1	0,5	10273-79	Для аккумуляторных изделий специального назначения Для изготовления активных масс щелочных аккумуляторов и масс для графитированных антифрикционных изделий из цветных металлов
		ГАК-2	1,0		
		ГАК-3	2,0		
	Карандашный	ГК-1	1,0	4404-78	Для канцелярской группы Для чертежной, школьной, копировальной групп
		ГК-2	3,0		
		ГК-3	5,0		
	Смазочный	ГС-1	0,5	8295-73	Для антифрикционных компонентов в твердых смазочных покрытиях при изготовлении ядерных реакторов, механизмов космических кораблей, летательных аппаратов В качестве ингредиента электропроводящей резины, изделий порошковой металлургии, паст, электропроводящих полимерных пленок Для изготовления консистентных смазок для высоконагруженных узлов трения Для изготовления изделий специального назначения
		ГС-2	1,0		
		ГС-3	2,0		
		ГС-4	5,0		
		П	7,0		

1	2	3	4	5	6
Природный кристаллический	Электроугольный	ЭУЗ-М	0,5	10274-79	Для производства электроугольных изделий: - Завальевского месторождения - Тайгинского месторождения
		ЭУЗ-П	5,0		
		ЭУЗ-Ш	7,0		
		ЭУТ-I	2,0		
		ЭУТ-II	5,0		
		ЭУТ-Ш	7,0		
	Тигельный	ГТ-1	7,0	4596-75	Для изготовления огнеупорных графитокерамических изделий
		ГТ-2	8,5		
		ГТ-3	10,0		
	Элементный	ГЭ-1	10,0	7478-75	Для производства первичных химических источников тока
		ГЭ-2	14,0		
		ГЭ-3	10,0		
ГЭ-4		14,0			
Литейный	ГЛ-1	13,0	5279-74	Для покрытия рабочих поверхностей при получении отливок, требующих особо чистой поверхности Для изготовл. красок, паст, припыла, исп. при получении отливок средн. сложности Для припыла при получении отливок, не требующих высок. чистоты поверхности	
	ГЛ-2	18,0			
	ГЛ-3	25,0			
Природный скрытокристал.	Электроугольный	ЭУН	13,0	10274-79	Для производства электроугольных изделий - Ногинского месторождения
		Литейный	ГЛС-1		
	ГЛС-2		17,0		
	ГЛС-3		22,0		
ГЛС-4	25,0				
Природный	Коллоидный (высокодисперсный порошок)	С-1	1,0		Для приготовления графитовых смесей, смазок и др.
		С-2	1,0		
		С-3	1,5		
		С-4	2,0		
	Аморфный	ГА-1	13		В металлургии, литье, резинотехнике, станкостроении, приборостроении и др.
ГА-2		17			
Искусственный	Мелкозернистый плотный	МПГ-6	0,02	ТУ 48-4807-297-00, ТУ 1915-109-081-2004	Для изготовления тех. оснастки при получении полупроводниковых материалов, контейнеров, электродов-инструментов и др. при высоких температурах
		МПГ-7	-		
		МПГ-8	-		
	Электродный малозольный, крупнозернистый	ГЭ	0,5	ТУ 48-20-86-81	Для изготовления электродов, тиглей для выплавки, фасонные изделия
	Графит малозольный крупнозернистый	ГМЗ	0,03	ТУ 48-20-86-81, ТУ 48-20-90-82	Для изготовления тиглей для плавки металлов, многокомпонентного стекла, трубчатых нагревателей электропечей вакуумных и сопротивления, уплотнительных колец, блоков и плиток для футеровки и других фасонных изделий по индивидуальным чертежам
		ГМЗ-О	0,03		
		ГМЗ-А	0,03		
		ППГ	0,02		
		ЗОПГ	0,02		
	Малозольный мелкозернистый	МГ	0,5		
		МГ-1	0,3		
		АРВ-1	0,01		
		АРВ-2	0,03		
АРВ-У		0,01			
Зернистый	ГИЗ	0,7	ТУ 48-4805-101-91	Для науглероживания синтетического чугуна, в процессе доводки стали, в производстве карбида для твердых сплавов и в других процессах	
Измельченный	ГИИ А	1,0	ТУ 1916-109-71-2000	В металлургии в качестве науглероживателя чугуна и стали	
	ГИИ Б	10,0			

К особо чистым графитам относят графиты марок ГМЗ, ППГ, ЗОПГ, МГ-1 классов чистоты ОСЧ-7-2, ОСЧ-7-3, содержание примесей по классам чистоты не более $5 \cdot 10^{-3}$ и $6,2 \cdot 10^{-4} \%$ соответственно (табл. 2). Такие графиты применяются в качестве тиглей и лодочек при

восстановлении двуокиси германия, зонной очистке, в качестве технологической оснастки при получении полупроводниковых приборов и веществ особой чистоты, не вступающих в химическое взаимодействие с углеродом, в процессе изготовления монокристаллов, в медицине и др. [4].

Таблица 2
Содержание примесей в графитах особой чистоты (вес. %, макс.) [5]

Примесь	Высокочистый графит ОСЧ-7-3 (ГМЗ, МГ-1, ППГ, ЗОПГ)	Графит ОСЧ-7-2 (ГМЗ, МГ-1, ППГ, ЗОПГ)	Графит для производства искусственных алмазов
Кремний (Si)	$5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Железо (Fe)	$3 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Аллюминий (Al)	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Магний (Mg)	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Бор (B)	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Медь (Cu)	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Марганец (Mn)	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$

Самыми чистыми из искусственных графитов являются спектральный и ядерный. Для последних из упомянутых в зависимости от марки содержание основных примесей лимитируется в следующих пределах: зольность 0,035...0,170 %; Са – 0,01...0,05 %; Fe – < 0,01 %; Ti – < 0,01 %. Такие высокие требования к чистоте материала обусловлены областью применения.

В последнее время в качестве материала для нагревателей при производстве монокристаллов кремния все чаще используются углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ), которые обладают рядом преимуществ перед графитами [6]. В основном при производстве УУКМ в качестве армирующей составляющей используется углеродное волокно. На данный момент в Украине доступна углеродная ткань на основе вискозы

отечественного и белорусского производства. В табл. 3 показаны характеристики углеродной ткани на основе вискозы, которая в большинстве случаев используется для производства УУКМ [7,8]. Как видно, самой чистой тканью является ткань марки Урал-Т и трикотаж Урал ТР3/2-22 производства Беларусь. Зольность этой продукции по данным производителя не превышает 0,5 %.

Таким образом, можно сделать вывод, что чистота (зольность) углеродных материалов является одной из ключевых характеристик.

Целью представленной работы является оценка чистоты графита и углеродных тканей, используемых для производства УУКМ, а также определение зольности материалов ГСП (графит, связанный пироуглеродом) и УУКМ.

Таблица 3
Характеристики углеродной ткани на основе вискозы

Марка углеродной ткани	Плотность материала, г/см ³	Доля золы, мас. %, макс.	Производитель материала	Примечание
Хортица-1	1,76	15...30	ОАО «Углекомпозит», Украина	Химический состав зольного остатка – фосфатно-боратное стекло
Этан-1	1,39	1,0	ОАО «Углекомпозит», Украина	Химический состав зольного остатка – фосфатное стекло
Урал-Т	1,4	0,5	Светлогорское «Химволокно», Беларусь	Химический состав зольного остатка силикатное стекло (кремний)
Урал ТР 3/2-10	1,4	2,0	То же	Углеродное трикотажное полотно
Урал ТР 3/2-15		1,5		
Урал ТР 3/2-22		0,1...0,5		
Урал НШ-215	215 текс	1,0	-«-	Углеродная нить

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В работе были исследованы образцы промышленных марок графита ГАК, МПГ, ГСМ, АРВ, ЭГ-О, технический углерод (сажа), графитовый порошок обработанных углеродных изделий, графитовый порошок, собранный при изготовлении изделий из графита, материалы ГСП и УУКМ. Материалы ГСП и УУКМ на основе вискозной ткани были произведены в ННЦ ХФТИ, в отделе углерод-графитовых материалов [9, 10]. Также были исследованы образцы углеродной ткани производства Беларусь.

Зольности графитовых материалов определяли по ГОСТ 17818.4-90, углеродных материалов - по ГОСТ 22692-77 [11, 12]. Сущность метода заключается в озолении навески испытуемого материала в муфельной печи и прокаливании зольного остатка до постоянной массы при температуре $(850 \pm 50)^\circ\text{C}$.

Зольность испытуемого материала (X) в процентах вычисляли по формуле:

$$X = \frac{m \cdot 100}{m_1},$$

где m – масса зольного остатка, г; m_1 – масса навески, г.

Образцы отжигали до постоянного веса. Для углеродных тканей время отжига составляло ≈ 40 ч, для графитовых материалов - 40...138 ч.

Вес измеряли на аналитических весах ВЛР-200.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По описанной выше методике была определена зольность углеродных тканей на основе вискозной технической нити марок Урал Т-22, ТГН-2 мб, Урал НШ-215 (нить) и углеродного трикотажного полотна Урал ТР 3/2-22. Данные измерений приведены в табл. 4.

Таблица 4

Зольность углеродных волокон

Материал	Масса навески, г	Масса зольного остатка, г	Зольность, %
Урал Т-22	34,14	0,15	0,44
	11,17	0,04	0,36
	80,62	0,26	0,32
Урал НШ-215	83,17	0,22	0,26
ТГН-2 мб	38,35	0,27	0,70
	12,54	0,09	0,72
Урал ТР 3/2-22	12,74	0,03	0,24

Как видно из таблицы, значение зольности углеродной ткани Урал Т-22 находится в пределах от 0,32 до 0,44 % для разных партий ткани. Оценивая полученные результаты, можно сделать вывод, что зольность исследуемых нами

волоконных материалов соответствует заявленной производителями.

Были определены зольность графита, используемого при производстве ГСП, а также материалов ГСП на основе графитовых порошков ГЭ-О и ГАК-2 и УУКМ на основе вискозной ткани Урал Т-22. Данные исследования представлены в табл. 5.

Таблица 5

Зольность графитовых материалов

Материал	Масса навески, г	Масса зольного остатка, г	Зольность, %
МПГ-7	319,12	1,62	0,51
	317,45	0,74	0,23
ГСМ-2	72,18	0,28	0,39
ГЭ-О	111,64	0,11	0,10
ГЭ-О	99,98	0,12	0,12
порошок 200...400 мкм	100,46	0,13	0,13
ГАК-1	76,15	0,33	0,43
ГАК-2	159,31	2,84	1,78
С-1	30,82	0,17	0,55
С-2	11,80	0,21	1,78
АРВ	97,98	0,22	0,22
	186,54	0,30	0,16
Аморфный углерод	15,57	0,04	0,26
Порошок обработанных углеродных изделий	100,32	1,22	1,22
Порошок графита, собранный при изготовлении изделий из графита	84,89	0,12	0,14
ГСП (ГЭ-О)	109,63	0,29	0,26
ГСП (ГАК-2)	85,38	0,93	1,09
УУКМ (Урал Т22)	57,45	0,10	0,17
Пироуглерод	12,75	0,014	0,11

Анализируя полученные значения зольности углерод-графитовых материалов, можно сделать вывод, что зольность графитов марок ГАК-1, ГСМ2, С-1, ГЭ и аморфный углерод полностью соответствует ГОСТ и ТУ. Зольность графитов марок МПГ-7, ГАК-2, АРВ, С-2 на практике оказалась выше, чем в требованиях ГОСТ. Зольность графитов ГСП оказалась даже несколько выше, чем зольность соответствующих порошковых наполнителей. Для объяснения этого факта были проведены исследования состава примесей (табл. 6). Этот состав примесей позволяет сделать вывод, что основное загрязнение материала происходит от асбестовых форм, которые используются при производстве ГСП.

Содержание примеси в графите ГСП

Номер образца	Содержание примеси, мас. %							
	In	Mg	Fe	Al	Ni	Si	Ca	Zn
1	$< 5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$
2	$< 5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$
3	$< 5 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
4	$< 5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$< 1,0 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$
5	$< 5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$< 1,0 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$

Переход на формы из углеродной ткани, на наш взгляд, позволит решить эту проблему. Знание свойств материала дает возможность находить новые области его применения, а повышение качества продукции обеспечивает дальнейшее техническое и экономическое развитие производства.

ВЫВОДЫ

В работе представлены сводные данные по фактической зольности основных углеродных материалов, доступных на Украине.

Исследован количественный и качественный составы примесей для ГСП, УУКМ, основных наполнителей и тканей.

Выявлены основные источники загрязнения материалов - основное загрязнение материала происходит от асбестовых форм, которые используются при производстве ГСП. На наш взгляд, способ повышения чистоты этих материалов - использование при производстве формы из углеродной ткани.

Получены значения зольности графитов, углеродных тканей для производства ГСП и УУКМ, а также зольность этих материалов.

Показано, что УУКМ являются одними из чистых, их зольность не превышает 0,17 %.

ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ 17022-81. Графит. Типы, марки и общие технические требования.
- Уралграфит // <http://grafit74.ru/info/>.
- ЗАО «Графит сервис». <http://www.graphitservis.ru/catalog/made/thick/>.
- Свідोцтво про державну реєстрацію № 6156/2007: Імпланти вуглецеві ТУ У 33.1-14312223-004:2007 від 27 лютого 2007, № 18.
- ГОСТ 23463-79. Графит порошковий особливої чистоти.
- В.А. Гурин, И.В. Гурин, Ю.Е. Муринов, С.Г. Фурсов, В.В. Колосенко. О некоторых возможностях газофазных методов для изготовления углерод-углеродных тепловых узлов для выращивания монокристаллов // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 1999, № 4, с. 46-55.
- ОАО «Углекомпозит». <http://www.uglekompozit.com.ua/>.
- РУП «Светлогорское ПО «Химволокно». <http://www.sohim.by/ru/catalog/carbon/>.
- В.Ф. Зеленский, В.А. Гурин, Ю.Ф. Конотоп, Н.П. Одейчук. Графит ГСП // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 1999, № 4, с. 67-78.
- И.В. Гурин, В.А. Гурин, С.Г. Фурсов. Исследования газофазного уплотнения пористых сред методом радиально движущейся зоны пиролиза // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 1999, № 4, с. 32-45.
- ГОСТ 22692-77. Материалы углеродные. Метод определения зольности.
- ГОСТ 17818.4-90. Графит. Метод определения зольности.

Статья поступила в редакцию 21.12.2010 г.

ЧИСТОТА ГРАФІТОВИХ ТА ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

О.Г. Капленко, І.В. Гурін, Т.С. Яковичька

Одним з критеріїв оцінки чистоти вуглець-графітових матеріалів є їх зольність. Представлені зведені літературні дані по вмісту золи для промислових графітів і вуглецевих тканин, доступних в Україні, у порівнянні з експериментальними даними по вмісту золи в згаданих матеріалах і композитах на їх основі. Отримані результати свідчать, що основне забруднення в матеріал потрапляє з азбестових пористих форм, які використовуються у виробничому циклі.

CLEANLINESS OF GRAPHITE AND CARBON COMPOSITE MATERIALS

O.G. Kaplenko, I.V. Gurin, T.S. Yakovitskaya

One of the criteria of carbon and graphite materials' purity is their ash content. The article presents the summary of the literature data of the ash content for industrial graphite and carbon fabrics that are available in Ukraine in comparison with the experimental data for the ash content of the mentioned materials and composites on their base. The received results show that main impurities can penetrate to the composites from the asbestos porous forms that are used in the production cycle.