

Промышленное освоение технологий производства перспективных марок графитов с повышенной плотностью

**А. Ю. Железняк, А. Н. Селезнёв, А. А. Бухарова, А. А. Свиридов, Ю. Ф. Гнедин,
С. А. Подкопаев, Н. П. Нонишнева**

АНДРЕЙ ЮРЬЕВИЧ ЖЕЛЕЗНЯК – заместитель начальника научно-исследовательской лаборатории (НИЛ) ОАО «Челябинский электродный завод». Область научных интересов: технологии производства углеродных материалов. E-mail zhel@chez.ru

АНАТОЛИЙ НИКОЛАЕВИЧ СЕЛЕЗНЁВ – доктор технических наук, генеральный директор ОАО «Углеродпром». Область научных интересов: технологии производства углеродных материалов и сырьё для них. E-mail Uglerodprom@mail.ru

АЛЕКСАНДРА АЛЕКСЕЕВНА БУХАРОВА – начальник бюро конструкционного графита НИЛ ОАО «Челябинский электродный завод». Область научных интересов: технологии производства углеродных материалов. E-mail research@chez.ru

АЛЕКСАНДР АФАНАСЬЕВИЧ СВИРИДОВ – кандидат технических наук, генеральный директор ОАО «Челябинский электродный завод». Область научных интересов: технологии производства углеродных материалов. E-mail gendir@chez.ru

ЮРИЙ ФЕДОРОВИЧ ГНЕДИН – кандидат технических наук, главный инженер ОАО «Углеродпром». Область научных интересов: технологии производства углеродных материалов. E-mail Uglerodprom@mail.ru

СЕРГЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ ПОДКОПАЕВ – доктор технических наук, заместитель генерального директора по научно-техническому развитию, директор Научно-технологического центра ОАО «Челябинский электродный завод». Область научных интересов: технологии производства углеродных материалов. E-mail jeny@chez.ru

НАДЕЖДА ПЕТРОВНА НОНИШНЕВА – кандидат технических наук, начальник НИЛ ОАО «Челябинский электродный завод». Область научных интересов: технологии производства углеродных материалов. E-mail noneshneva@chez.ru

454038, г. Челябинск, промзона ОАО «ЧЭЗ»; тел./факс (3512)20-20-91.

111141 Москва, ул. Электродная, д.2; ОАО «Углеродпром», тел. (095)176-08-37, факс (095)176-17-46.

Высокоплотные мелкозернистые графиты широко применяются в таких наукоемких отраслях промышленности и техники, как полупроводниковая и ракетная техника, атомная энергетика, металлургия, машиностроение и др.

В производстве графитов конструкционного назначения в качестве наполнителя в течение длительного времени использовали специальный нефтяной пиролизный кокс марки КНПС. Его структура и свойства обеспечивают получение графитов с высоким уровнем физико-механических и теплоэлектрофизических свойств [1]. Кокс КНПС обладает изотропной структурой, обусловленной наличием в сырье коксования (смола пиролиза) веществ, не растворимых в толуоле (карбоидов), которые, равномерно распределяясь в объеме, препятствуют росту мезофазы и, следовательно, образованию протяженных струйчатых элементов, что и приводит к формированию плотной малопористой структуры кокса [2].

С прекращением производства кокса КНПС в 1992–1994 гг. возникла задача подбора наполнителя, близкого по структуре и свойствам к коксу КНПС. С 1994 г. на Челябинском электродном заводе (ЧЭЗ)

проводятся опытно-промышленные работы по поиску альтернативного коксу КНПС сырья для производства конструкционного графита. Заменитель кокса КНПС должен отвечать следующим требованиям. Во-первых, это должен быть малосернистый и малозольный кокс, во-вторых, кокс должен иметь изотропную структуру. Этим требованиям в должной мере удовлетворяет пековый кокс (табл. 1).

Как видно из табл. 1, существенными отличиями пекового кокса от кокса КНПС являются низкое содержание летучих веществ, меньшая истинная плотность и резко иное поведение в интервале температур 1300–2400 °С.

В лабораторных и промышленных условиях на основе пекового кокса [3] были получены опытные образцы графита различных марок с физико-механическими свойствами, не уступающими графитам на основе кокса КНПС. В результате проведенных работ на ОАО «ЧЭЗ» был возобновлен в полном объеме выпуск всех ранее освоенных марок конструкционного графита — ВПГ, ГМЗ, В-16, РБМК, ПРОГ-2400, МГ, АРВ, ПГ-50 на базе нового технологического углеродистого сырья.

Таблица 1

Свойства пекового кокса.

Для сравнения представлен кокс КНПС-КМ

Показатель	Пековый кокс (Челябинский металлургический комбинат)	КНПС-КМ
Плотность истинная (по ГОСТ 228-98-78), г/см ³	2,02—2,04	2,04—2,08
Зольность, %, не более	0,27	0,15
Содержание общей серы, %, не более	0,26	0,15
Выход летучих, %, не более	0,7	4,0
Прессовая добротность, отн. ед.	1,82	1,95
Оценка микроструктуры, балл	2,2	2,1
Степень графитации, %	64	58
Изменение объема в интервале температур 1300—2400 °С, %	+2,45	-2,10

Важным направлением в развитии производства углеродных конструкционных материалов, диктуемым требованиями современных отраслей промышленности, является создание крупногабаритных высокоплотных графитов с пониженным размером зерна наполнителя. Для получения таких материалов на ОАО «ЧЭЗ» разработан технологический процесс, основанный на методе экструзионного прессования (рис. 1). Для этой технологии используется кокс, прокаленный в ретортных прокаточных печах.

По технологии экструзионного прессования производятся прессованные заготовки прямоугольного сечения

280×280×650 мм и 440×580×1300 мм

и круглого сечения

Ø300×1300 мм и Ø500×1300 мм.

Максимальный размер зерна 1,25 и 0,5 мм. Повышение физико-механических показателей достигается путем пропитки заготовок каменноугольным пеком. Физико-механические свойства этих графитов в сравнении с выпускаемыми на ОАО «ЧЭЗ» высокоплотным среднезернистым графитом ВПГ и крупнозернистым графитом ППГ приведены в табл. 2.

Сравнительный анализ физико-механических свойств крупногабаритных графитов марок ГРЧ-0,5 и ГРЧ-1,25 (0,5 и 1,25 — максимальные размеры зерна) показывает, что эти материалы имеют высокие значения плотности и теплопроводности, низкую пористость и достаточно высокую механическую прочность, выше чем у конструкционных графитов ППГ и ВПГ аналогичных габаритных размеров.

Достаточно высокие показатели качества графита марок ГРЧ-0,5 и ГРЧ-1,25 позволяют рассматривать его как перспективный материал для новых модификаций атомных графитовых реакторов, а также для изготовления изделий различного назначения.

Другая технология получения крупногабаритных конструкционных графитов с размером зерна 1,25 мм и менее, реализованная на ОАО «ЧЭЗ», базируется на методе горячего прессования в пресс-форме. В качестве сырья используется также прокаленный пековый кокс. По технологии горя-

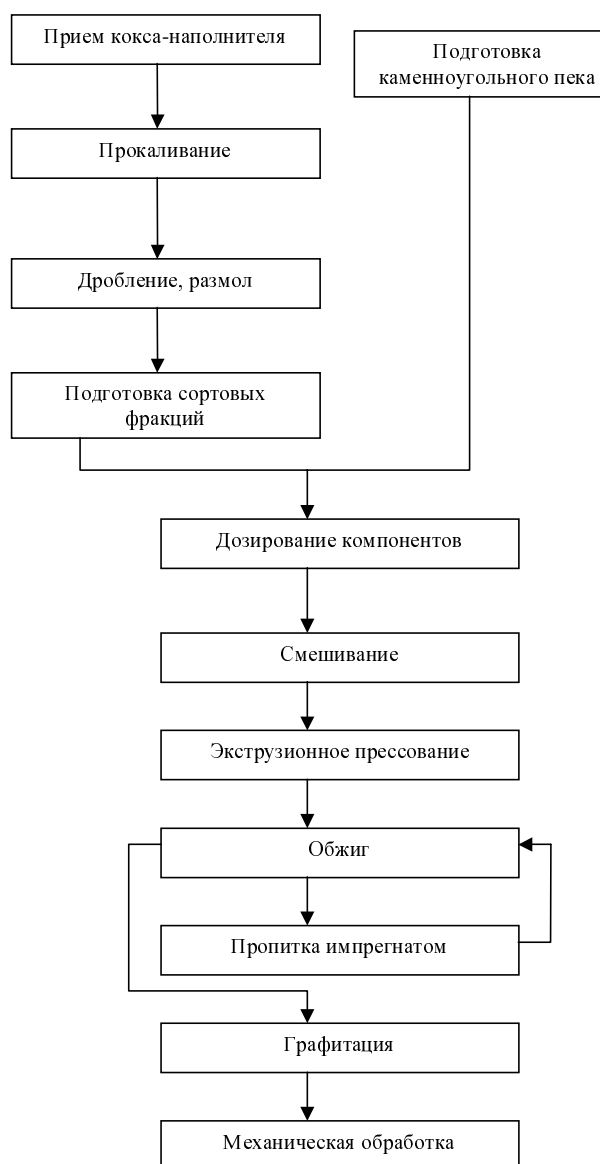


Рис. 1. Технологическая схема производства крупногабаритных графитов с пониженным размером зерна наполнителя методом экструзионного прессования

Таблица 2

Физико-механические свойства крупногабаритного графита типа «ГРЧ», производимого по технологии экструзионного прессования

Обозначения: D_k — плотность кажущаяся, $P_{общ}$ — пористость общая, $\sigma_{сж}$ и $\sigma_{изг}$ — предел прочности на сжатие и изгиб, соответственно, УЭС — удельное электрическое сопротивление, КТР — коэффициент термического расширения, λ — теплопроводность.

Для сравнения приведены свойства графитов ВПН и ППГ

Марка графита	Размер зерна, мм	D_k , г/см ³	$P_{общ}$, %	$\sigma_{сж}$, МПа	$\sigma_{изг}$, МПа	УЭС, мкОм·м	Зола, %	КТР, 10 ⁻⁶ ·К ⁻¹	λ , Вт/(м·К)
ГРЧ 280×280×650 мм с одной пропиткой	1,25	1,78	18	51,3	28,5	9	0,01	3,7	160
	0,5	1,78	19	49,3	25,8	9	0,01	3,6	176
	1,25	1,84	17	55,6	32,6	6	0,01	3,7	197
	0,5	1,88	14	59,7	29,2	6	0,01	3,6	213
ГРЧ 440×580×1300 мм с одной пропиткой	1,25	1,79	14	47,3	19,6	8	0,01	4,4	152
	0,5	1,77	13	51,7	16,7	10	0,01	4,2	122
ГРЧ, Ø500×1300 мм с одной пропиткой	1,25	1,78	19	41,4	22,2	7	0,014	3,6	172
	0,5	1,80	17	39,5	18,0	7	0,07	3,6	158
ГРЧ, Ø300×1300 мм с одной пропиткой	1,25	1,83	11	58,1	27,3	7	0,01	3,7	197
	0,5	1,81	14	50,1	29,9	6	0,004	3,7	188
	1,25	1,87	9	62,2	25,6	7	0,01	3,6	205
	0,5	1,84	10	62,3	25,6	7	0,004	3,6	217
ВПГ, Ø125×1300 мм с двумя пропитками	1,25	1,81	16	50,8	26,0	8	0,02	4,4	141
ППГ, Ø500×1500 мм с одной пропиткой	2,5	1,76	20	45,0	21,2	8	0,02	4,5	120

Таблица 3

Физико-механические свойства крупногабаритного графита «ГРЧ-Г», производимого по технологии горячего прессования

Показатель	Размер зерна 0,5 мм одна пропитка	Размер зерна 1,25 мм	
		одна пропитка	две пропитки
Плотность кажущаяся, г/см ³	1,82	1,85	1,89
Пористость общая, %	16	15	13
Предел прочности, МПа			
на сжатие	51,9	52,1	65,1
на изгиб	17,0	18,5	23,7
Зольность, %	0,01	0,01	0,02
Удельное электрическое сопротивление, мкОм·м	8	8	8
Коэффициент термического расширения, 10 ⁻⁶ ·К ⁻¹	4,1	4,5	4,2
Теплопроводность, Вт/(м·К)	165	133	164

чего прессования на заводе были изготовлены две опытно-промышленные партии мелкозернистого графита ГРЧ-Г. Габаритные размеры полученных заготовок Ø260×300 мм.

Физико-механические свойства мелкозернистых графитов ГРЧ-Г представлены в табл. 3.

Графиты ГРЧ-Г, получаемые по методу горячего прессования по сравнению с графитом ГРЧ, производимом по технологии экструзионного прессования, имеют более высокую плотность и большую прочность на сжатие, но более низкую прочность на изгиб. Графиты ГРЧ-Г могут быть также рекомендованы для

использования в элементах атомных графитовых реакторов, а также для изготовления тиглей, нагревателей и других промышленных изделий.

Еще одна технология получения мелкозернистых конструкционных графитов, освоенная на Челябинском электродном заводе, основана на методе холодного прессования в пресс-форме. По этому методу изготавливается графит с максимальным размером зерна менее 90 мкм. По технологии холодного прессования в пресс-форме на заводе производятся несколько марок конструкционных графитов, в том числе АРВ, ПГ-50 и ГП-05. Сырьем для производства этого графита также служит пековый прокаленный кокс.

Поиски альтернативных источников сырья для производства высокопрочных мелкозернистых графитов привели к исследованию непрокаленных коксов как наполнителей графита, в частности смоляного кокса, получаемого коксованием продуктов переработки горючих сланцев [4, 7].

Смоляной кокс имеет однородную структуру без какой-либо преимущественной ориентации структурных элементов [5]. По графитируемости он не уступает крекинговому коксу. Графитированные продукты из смоляного кокса имеют более низкую реакционную способность [6]. Коэффициент термического расширения смоляного кокса после прокаливания при 1200 °С выше, чем у нефтяных коксов, он менее термостоек и не выдерживает значительных перепадов температур [5].

Смоляной кокс по своим физико-механическим свойствам близок к коксу марки КНПС. Он отличается несколько повышенными зольностью и сернистостью и пониженной истираемостью. По физико-механическим показателям смоляной кокс вполне пригоден для изготовления графитированных конструкционных материалов.

В пользу смоляного кокса как наполнителя графита свидетельствует мнение авторов работы [7]. По их заключению пековый кокс, получаемый при высокой температуре (950–1100 °С), не может заменить кокс марки КНПС в производстве высокоплотных мелкозернистых углеродных материалов, требующих для своего формирования больших усадок коксопечевых композиций, без существенного изменения технологии. В условиях значительного дефицита углеродсодержащего сырья для электродных и алюминиевых заводов коксохимические предприятия вряд ли пойдут

на кардинальные изменения технологии производства пекового кокса. Поэтому на основании всесторонней экономической и технической оценки доступных коксов был выбран смоляной (сланцевый) кокс производства АО «Кивитер» (г. Кохтла-Ярве, Эстония).

В последнее время на Челябинском электродном заводе отработывается технология изготовления искусственных графитов с использованием в качестве наполнителя пекового полукокса, получаемого при низких температурах окончания коксования, нетрадиционных для коксохимических производств [9, 10].

Таким образом, в качестве исходного кокса-наполнителя для производства высокоплотного графита марки ЧКГ (челябинский конструкционный графит) на ОАО «ЧЭЗ» были выбраны непрокаленный смоляной электродный кокс, непрокаленный смоляной изотропный кокс и пековый непрокаленный кокс (полукокс), опытно-промышленное производство которого освоено на Челябинском электродном заводе (табл. 4).

Производство большинства марок графитов конструкционного назначения базируется на использовании в качестве углеродистых наполнителей коксов с различными типами микроструктур. Как правило, для получения графитов с высокими значениями физико-механических характеристик стремятся применять кокс изотропной структуры. На рис. 2 приведены характерные гистограммы микроструктуры коксов, используемых для изготовления высокоплотных мелкозернистых графитов.

Как видно, в микроструктуре кокса КНПС, изотропного смоляного кокса и пекового кокса преобладает составляющая с оценкой в два балла, построенная в основном из сферолитов. В микроструктуре рядового смоляного кокса преобладает структурная составляющая с оценкой в четыре балла, что, по данным [8], сказывается на прочностных свойствах графита на его основе.

На рис. 3 приведены результаты дилатометрических измерений для пекового кокса, пекового полукокса и кокса марки КНПС. Из рис. 3 следует, что по своим свойствам пековый полукокс ближе к изотропному коксу КНПС, чем пековый кокс.

В табл. 5 приведены физико-механические свойства высокоплотных мелкозернистых графитов марки ЧКГ (размер зерна менее 100 мкм), изготовленных на основе непрокаленного смоляного кокса и низкотем-

Таблица 4

Свойства непрокаленных коксов, пригодных для производства графита марки ЧКГ

Показатель	Рядовой смоляной кокс	Изотропный смоляной кокс	Пековый полукокс
Плотность истинная (по ГОСТ 228-98-78), г/см ³	2,10	2,07	2,09
Выход летучих, %	5,1	5,9	2,3
Содержание общей серы, %	0,58	0,38	0,2
Зольность, %	0,39	0,3	0,6
Оценка микроструктуры (по ГОСТ 26132-84), балл	4,3	2,3	3,1
Изменение объема в интервале 1300–2400 °С	+2,0	+0,6	—
Степень графитации, %	84	64	—

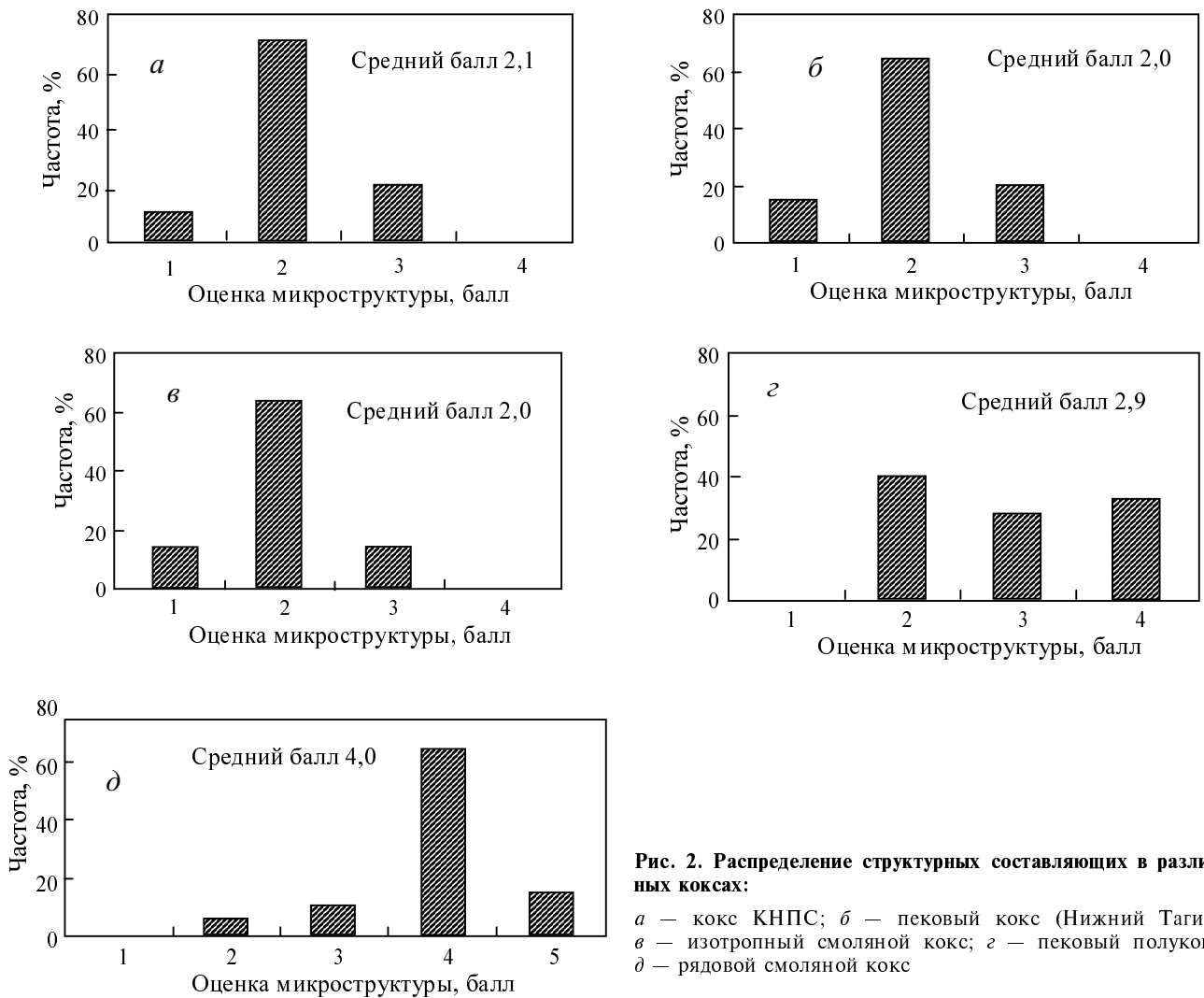


Рис. 2. Распределение структурных составляющих в различных коксах:

а — кокс КНПС; *б* — пековый кокс (Нижний Тагил); *в* — изотропный смоляной кокс; *г* — пековый полуккок; *д* — рядовой смоляной кокс

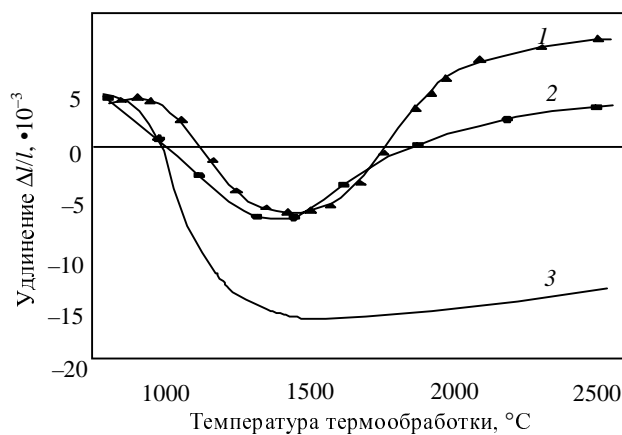


Рис. 3. Температурная зависимость линейного изменения образцов пекового кокса (1), пекового полуккокса (2) и кокса КНПС (3) при их термообработке

пературного пекового кокса методом холодного прессования в пресс-форме. Максимальный размер зерна при прессовании заготовок ЧКГ составил 0,09 мм. Заготовки готовили по технологии подготовки и переработки композиционного наполнителя, которая обеспечивает высокий выход годных заготовок ЧКГ-3 и ЧКГ-4. Представленные в таблице данные показывают, что мелкозернистые графиты марок ЧКГ-3 и ЧКГ-4 имеют более высокую механическую прочность, чем конструкционный графит АРВ.

Итак, на ОАО «Челябинский электродный завод» разработаны и освоены промышленные технологии производства высокоплотных мелкозернистых графитов из наполнителей различной природы. Сочетание разных технологий производства и наполнителей позволило расширить номенклатуру конструкционных марок графитов. Графиты обладают высокими физико-механическими свойствами, позволяющими рекомендовать эти углеродные материалы для использования в энергоёмких технологиях в ряде отраслей промышленности.

Таблица 5

Физико-механические свойства высокоплотного графита марки ЧКГ на основе непрокаленных коксов

Показатель	ЧКГ-3 из смоляного кокса		ЧКГ-3 из пекового полукокса	ЧКГ-4 из смоляного изотропного кокса	АРВ (по техническому проекту)
	рядового	изотропного			
Плотность, г/см ³					
кажушаяся	1,80	1,79	1,79	1,82	1,76
истинная	2,30	2,16	2,18	2,14	2,13
Пористость общая, %	15	17	15	15	17
Предел прочности, МПа					
на сжатие	52,9	62	58,3	70,6	46,1
на изгиб	25,2	20,8	21,8	20,4	17,0
Модуль упругости, ГПа	10	9,8	8,9	11,3	7,9
Зольность, %	0,04	0,021	0,022	0,04	0,04
Удельное электрическое сопротивление, мкОм · м	10,3	12,0	11,0	11,5	11,0
Коэффициент термического расширения, 10 ⁻⁶ · К ⁻¹	4,2	4,5	4,3	4,3	4,8
Теплопроводность, Вт/(м · К)	116	105	115	118	87

ЛИТЕРАТУРА

1. *Островский В.С.* В сб. науч. тр. НИИГрафит. М.: Металлургия, 1987, с. 7—16.
2. *Аверина М.П., Чукунова Л.А.* Конструкционные материалы на основе графита. М.: Металлургия, 1974, № 8, с. 25—31.
3. *Селезнев А.Н., Шеррюбле Вал. Г.* Химия твердого топлива, 1998, № 6, с. 71—78.
4. *Авраменко П.Я., Лаврухин С.П.* В сб.: «Современные проблемы производства и эксплуатации углеродной продукции». Челябинск, 2000, с. 70—71.
5. *Походенко Н.Т., Бонз Б.И.* Получение и обработка нефтяного кокса. М.: Химия, 1986, 312 с.
6. *Сухоруков И.Ф., Павловский А.М., Фриш М.А.* О техническом развитии производства углеродных материалов и изделий (обзор). М.: ГОСНИЭП, 1968, 100 с.
7. *Селезнев А.Н., Рядинский В.И.* Цветная металлургия, 1999, № 11—12, с. 33—38.
8. *Селезнев А.Н.* Углеродное сырье для электродной промышленности. М.: Профиздат, 2000, № 26—27, 84—92 с.
9. *Селезнев А.Н., Шеррюбле Вик.Г.* Цветная металлургия, 2001, № 7, с. 27—29.
10. *Селезнев А.Н., Свиридов А.А., Бухарова А.А. и др.* Там же, 2004, № 3, с. 28—32.