

---

***PRACE***

---

**Instytutu Szkła, Ceramiki  
Materiałów Ogniotrwałych  
i Budowlanych**

---

***Scientific Works***  
of Institute of Glass, Ceramics  
Refractory and Construction Materials

---

**Nr 2**

ISSN 1899-3230

**Rok I**

**Warszawa–Opole 2008**

---

RENATA SUWAK\*  
BARBARA LIPOWSKA\*\*

# Zastosowanie analizy termicznej do badania utlenialności grafitu

W artykule przedstawiono możliwości zastosowania analizy termicznej do badania utlenialności grafitu. Zbadano grafit naturalny i grafit poddany wstępnej obróbce stosowanej w przemyśle materiałów ogniotrwałych. Wykazano wpływ modyfikacji surowca grafitowego na efektywność ograniczenia jego utlenialności.

## 1. Wprowadzenie

Zwiększeniu odporności materiału ogniotrwałego na korozyjne działanie stopionego metalu i żużła, a także odporności na wstrząsy cieplne sprzyja wprowadzenie do jego składu węgla, głównie w postaci grafitu. W ten sposób wykorzystuje się charakterystyczne własności metali i żużła, takie jak: wysoką przewodność cieplną, niski współczynnik rozszerzalności cieplnej oraz słabą zwilżalność ich stopów.

W ostatnich latach zaznacza się tendencja do zastępowania formowanych wyrobów wypalanych tańszymi i łatwiejszymi w montażu wyrobami monolitycznymi; stąd m.in. wzrasta zainteresowanie ogniotrwałymi betonami zawierającymi węgiel. Jednak bezpośrednie wprowadzanie grafitu do mieszanek betonowych napotyka na poważne problemy. Wynikają one m.in. z hydrofobowego charakteru jego powierzchni utrudniającego zwilżenie wodą, z niskiej gęstości w stosunku do pozostałych surowców mineralnych wchodzących w skład mieszanek, co powoduje segregację i utrudnia ich ujednorodnienie, oraz z podatności grafitu na utlenianie w temperaturze powyżej 500°C.

O ile w celu ograniczenia procesu utleniania grafitu wprowadzanego bezpośrednio do formowanych wyrobów ogniotrwałych stosuje się dodatek antyutleniaczy [1, 2], o tyle wprowadzenie grafitu do składu mieszanek betonowych być musi poprzedzone odpowiednią obróbką jego ziarn. Przykładem może być cytowana w literaturze metoda izolacji powierzchni grafitu przed bezpośrednim dostępem

\* Dr, Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach.

\*\*Dr inż., Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych, Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach.

tleny drogą pokrywania jego ziarn powłokami tlenkowymi, takimi jak:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  czy  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  [3–6]. Proponowane jest także wprowadzanie grafitu w postaci mikrogranulatu lub kruszywa zawierającego dodatek antyutleniaacza [1, 7].

W Oddziale Materiałów Ogniotrwałych ISCMOiB w Gliwicach podjęto próbę opracowania technologii wytwarzania betonów ogniotrwałych zawierających grafit. Ziarna grafitu, przed wymieszaniem z pozostałymi składnikami masy betonowej, poddano wstępnej obróbce. Zastosowano pokrywanie powierzchni ziarn grafitu warstwą  $\text{SiO}_2$  metodą zol-żel [3] oraz spreparowano kruszywa zawierające grafit z odpowiednio dobranymi antyutleniaczami, wypełniaczami tlenkowymi oraz spoiwem. Ponieważ podatność grafitu na utlenianie zależy m.in. od jego pochodzenia (naturalny, syntetyczny), wielkości i pokroju ziarn czy czystości chemicznej [8], przeprowadzono wstępne badania, na podstawie których wybrano jego rodzaj. Do oceny skuteczności podjętych działań wykorzystano analizę termiczną, zastosowaną m.in. do badania kinetyki procesu utleniania grafitu w dwóch rodzajach materiałów kompozytowych: z eksfoliowanego grafitu i węgla chromu oraz z eksfoliowanego grafitu, węgla żelaza i metalicznego żelaza [9], a także do określenia temperatury rozkładu i ubytku masy kompozytów metalożywicznych, stosowanych do regeneracji elementów ślizgowych [10].

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie sposobu wykorzystania analizy termicznej do badania utlenialności wstępnie spreparowanego grafitu, a w szczególności określenia wpływu:

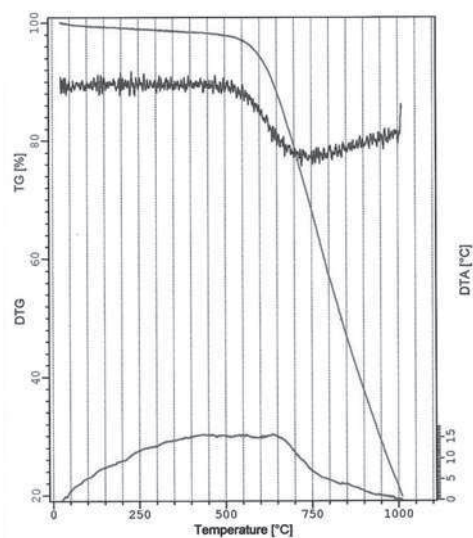
- postaci grafitu na temperaturę utleniania i szybkość ubytku masy;
- pokrycia płatków grafitu warstwą  $\text{SiO}_2$  na szybkość utleniania grafitu;
- dodatku antyutleniacza na przebieg utleniania kruszyw grafitowych.

## 2. Część doświadczalna

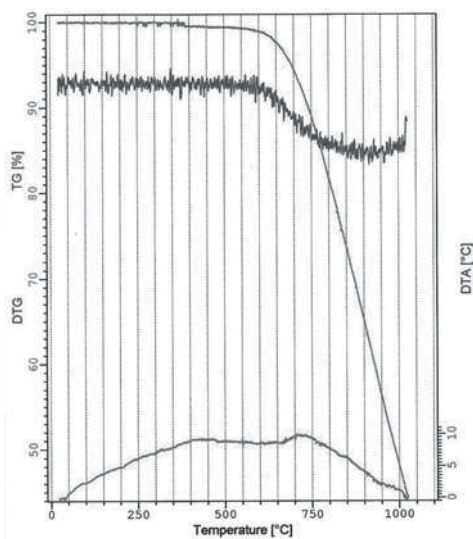
Badania przeprowadzono w derywatografie Q-1500D firmy MOM, ogrzewając badane próbki do temperatury  $1000^\circ\text{C}$  z szybkością  $3,75^\circ\text{C}/\text{min}$  w atmosferze powietrza.

Badaniom wstępnym poddano dwa rodzaje naturalnych grafitów płatkowych charakteryzujących się wysoką czystością chemiczną (zawartość węgla – 94%), różniących się średnim rozmiarem płatków: ok. 0,15 mm (grafit drobnopłatkowy) i ok. 45  $\mu\text{m}$  (grafit grubopłatkowy), a także grafit o słabo uporządkowanej strukturze krystalicznej (handlowa nazwa – grafit amorficzny) o zawartości węgla 80% i średniej wielkości cząstek ok. 45  $\mu\text{m}$ . Przebieg zarejestrowanych zmian TG, DTG i DTA podczas ogrzewania próbek grafitów luźno usypanych w tygielku, o naważce 220 mg każdy, przedstawiono na ryc. 1–3.

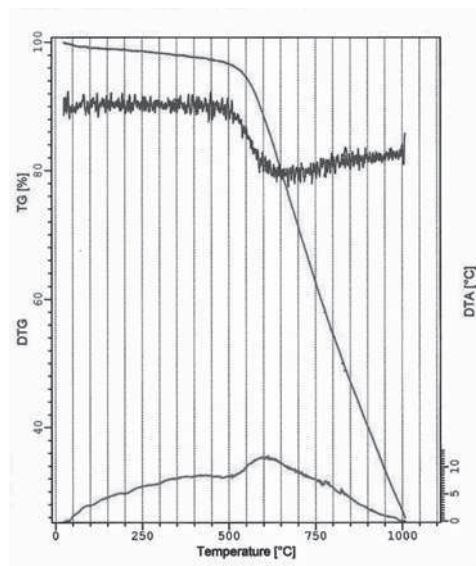
Za początek utleniania przyjęto temperaturę, w której zarejestrowano ok. dwuprocentowy ubytek masy na linii TG, przy równoczesnej zmianie przebiegu linii DTG.



Ryc. 1. Wynik analizy termicznej grafitu drobnopłatkowego



Ryc. 2. Wynik analizy termicznej grafitu grubopłatkowego

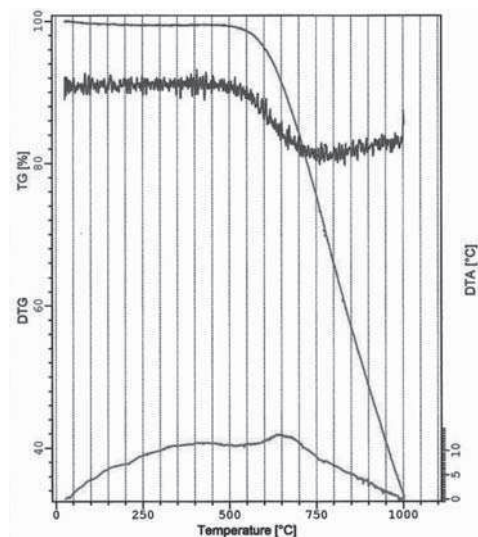


Ryc. 3. Wynik analizy termicznej grafitu o słabo uporządkowanej strukturze krystalicznej (amorficznego)

Stwierdzono, że grafit drobnopłatkowy, grubopłatkowy i grafit o słabo uporządkowanej strukturze krystalicznej zaczynają utleniać się w temperaturze odpowiednio: 500°C, 600°C i 450°C. W temperaturze 1000°C całkowity ubytek masy wyniósł odpowiednio: 78%, 52% i 73%. Zatem grafit grubopłatkowy charakteryzował się najwyższą temperaturą początku utleniania i najmniejszym całkowitym ubytkiem masy. Maksimum pików egzotermicznych przypada odpowiednio na temperatury: 640°C, 720°C i 600°C. Zgodnie z oczekiwaniami, ze wzrostem rozdrobnienia grafitu zaobserwowano wyraźne przesunięcie maksimum pików egzotermicznych w stronę niższej temperatury.

Do dalszych prób zastosowano grafity płatkowe, których ziarna powleczono warstwą SiO<sub>2</sub> metodą zol-żel [3]. Polega ona na hydrolizie, a następnie polimeryzacji tetraetylokrzemianu (TEOS) – prekursora SiO<sub>2</sub>. Ilość etylokrzemianu została tak ustalona, aby udział SiO<sub>2</sub> wyniósł 1% w stosunku do ilości grafitu.

Temperatura początku utleniania grafitu drobnopłatkowego powleczonego warstwą SiO<sub>2</sub> wyniosła 570°C (ryc. 4) i była wyższa o ok. 100°C od temperatury początku utleniania czystego grafitu drobnopłatkowego (ryc. 1). Nie zaobserwowano istotnej zmiany w położeniu maksimum efektu egzotermicznego w temperaturze ok. 640°C, przy czym efekt ten jest bardziej wyraźny w próbce grafitu powleczonego warstwą SiO<sub>2</sub>. W temperaturze 1000°C całkowity ubytek masy próbki grafitu drobnopłatkowego powlekanego wyniósł 67% i był o 11% mniejszy niż dla grafitu drobnopłatkowego niepewlekanego.

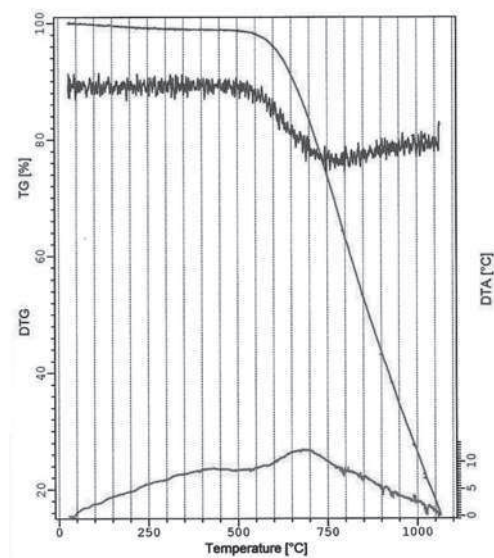


Ryc. 4. Wynik analizy termicznej grafitu drobnopłatkowego pokrytego warstwą  $\text{SiO}_2$  – naważka próbki: 220 mg

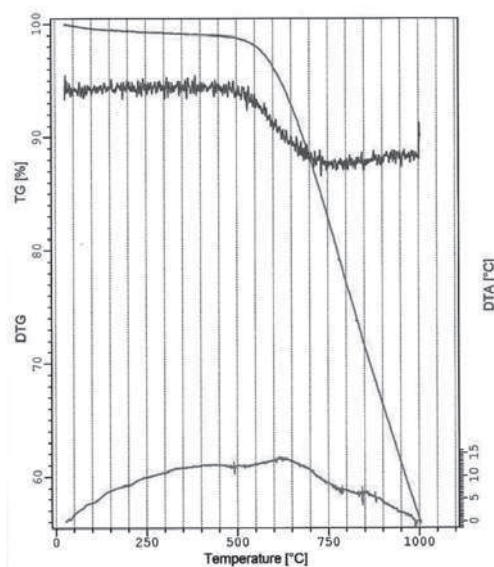
Uwzględniając w metodzie zol–żel jednoprocentowy udział  $\text{SiO}_2$  w naważce próbki grafitu powlekanego w stosunku do ilości grafitu, wynik przeprowadzonego badania potwierdził istotny wpływ obecności powłoki  $\text{SiO}_2$  na ograniczenie przebiegu utleniania grafitu.

Zmiana naważki próbki grafitu drobnopłatkowego z powłoką  $\text{SiO}_2$  z 220 mg odpowiednio na 180 mg lub 450 mg (ryc. 4–6) i związana z tym zmiana upakowania próbki w tygielku wpłynęła na zmianę obszaru próbki biorącego udział w utlenianiu. Znalazło to odzwierciedlenie w wielkości całkowitego ubytku masy w temperaturze 1000°C z 67% dla naważki 220 mg na 74% (naważka 180 mg) i 44% (naważka 450 mg). Ponadto zaobserwowano, że temperatury występowania maksimum efektu egzotermicznego dla naważki próbki 180 mg i 450 mg różnią się o 100°C (ryc. 5, 6). Obserwacja makroskopowa próbek po badaniu potwierdziła utlenienie tylko przypowierzchniowego obszaru próbki o największej naważce.

Przeprowadzone badanie grafitu grubopłatkowego z powłoką  $\text{SiO}_2$  nie wykazało istotnych różnic w przebiegu linii TG, DTG i DTA w porównaniu z grafitem grubopłatkowym niepowlekanym. Całkowity ubytek masy próbki grafitu powlekanego był taki sam, jak dla grafitu niepowlekanego. Może to być spowodowane niedokładnym przyleganiem warstwy  $\text{SiO}_2$  do powierzchni grafitu. Ponadto  $\text{SiO}_2$  może występować zarówno jako spodziewana w wyniku zastosowania metody zol–żel ciągła warstwa ochronna na ziarnach grafitu, jak również w postaci izolowanych skupień. Przypuszczenia te wymagają potwierdzenia poprzez analizę mikrostruktury w mikroskopie skaningowym.



Ryc. 5. Wynik analizy termicznej grafitu drobnopłatkowego okrytego warstwą SiO<sub>2</sub> – naważka próbki: 180 mg

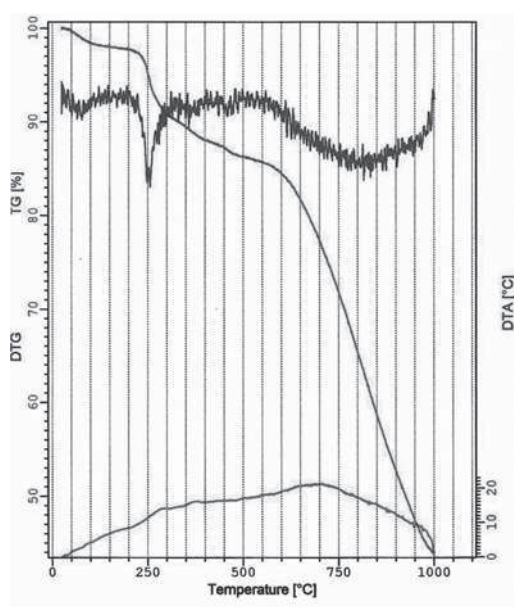


Ryc. 6. Wynik analizy termicznej grafitu drobnopłatkowego pokrytego warstwą SiO<sub>2</sub> – naważka próbki: 450 mg

Do przygotowania kruszyw zastosowano grafit drobnopłatkowy. Próbkę kruszywa otrzymano przez rozdrobnienie brykietów wykonanych metodą ekstruzyjną. W tym celu dokładnie ujednorodnione masy zawierające mieszankę surowców

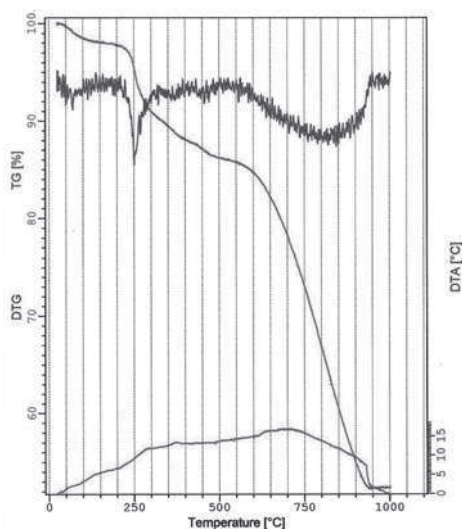
podstawowych (grafit, tlenek glinu, glina palona), dodatek antyutleniacza i odpowiednią ilość spoiwa (wodny roztwór dekstryny) wyciskano przez sito, formując brykiety w postaci wałeczków, które, po wstępnym wysuszeniu w temperaturze otoczenia i utwardzeniu w temperaturze 140°C, rozdrobiono do uziarnienia poniżej 1 mm. Udział grafitu we wszystkich kruszywach wyniósł 50% wag., natomiast dodatek antyutleniacza (zastosowano pylaste frakcje: Si, Al, i B<sub>4</sub>C) – 10% w stosunku do ilości grafitu. Przygotowano również próbkę kruszywa bez antyutleniacza. W analizie termicznej tego kruszywa (ryc. 7) zaobserwowano dwuetapowy przebieg zmian masy próbki. W zakresie temperatur 250°C ÷ 600°C ubytek masy próbki wyniósł 11% i był związany z reakcjami zachodzącymi w mieszaninie gliny i dodatku organicznego. Zaobserwowano silny efekt rozkładu dekstryny na linii TG w temperaturze 250°C. Na krzywej DTA zarejestrowano są zmiany wynikające z dehydratacji gliny, utleniania termicznego składników organicznych oraz dehydroksylacji gliny. Powyżej temperatury 600°C zachodzi utlenianie kruszywa, któremu towarzyszył 40-procentowy ubytek masy w temperaturze 1000°C.

Obecność Si w kruszywie nie wpłynęła na proces utleniania zawartego w nim grafitu (ryc. 8). Nie stwierdzono różnic w przebiegu etapu zmian masy, a zmiana ubytku masy w temperaturze 940°C z 52% (ryc. 7) do 48% (ryc. 8) jest prawdopodobnie spowodowana spadkiem udziału grafitu w kruszywie (nastąpiło rozcieńczenie dodatkiem Si).

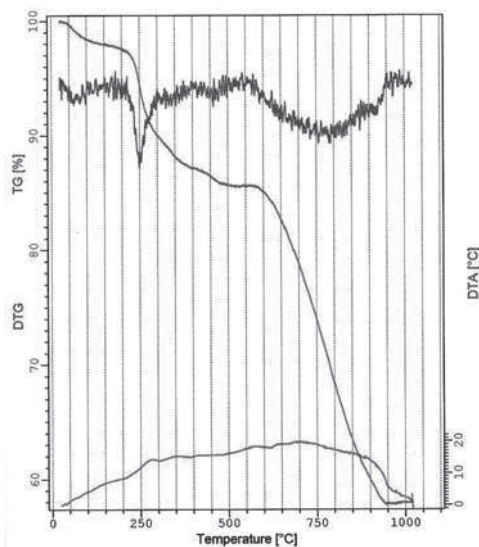


Ryc. 7. Wynik analizy termicznej kruszywa bez dodatku antyutleniacza





Ryc. 8. Wynik analizy termicznej kruszywa z dodatkiem Si



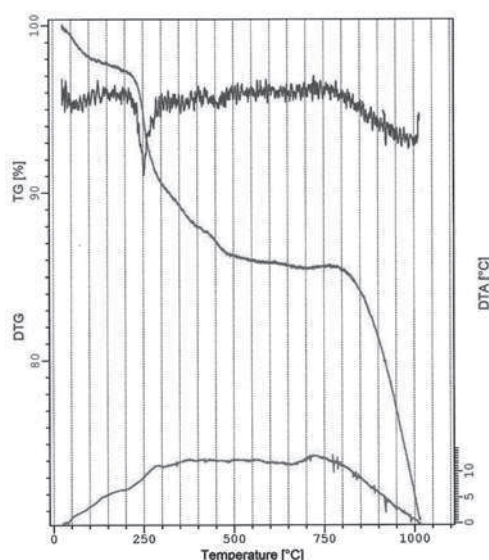
Ryc. 9. Wynik analizy termicznej kruszywa z dodatkiem Al

Wprowadzenie Al do składu kruszywa wpłynęło na przebieg zmian TG (ryc. 9). Porównując przebieg zmian TG w zakresie temperatury 250 ÷ 600°C kruszywa bez dodatku z kruszywem z dodatkiem Si lub Al., stwierdzono, że w temperaturze ok. 490°C nastąpiło nieznaczne zahamowanie procesu utleniania próbki kruszywa z dodatkiem Al do temperatury ok. 570°C. Ubytek masy próbki do temperatury 940°C, wynoszący 38%, jest związany z utlenieniem się grafitu znaj-

dującego się w obszarze przypowierzchniowym próbki kruszywa z dodatkiem Al.

Ponieważ do badań przyjęto stałą naważkę próbek kruszywa (220 mg), w zależności od gęstości dodatku zmienił się udział wagowy grafitu w próbce kruszywa. Stąd miarą oceny wpływu dodatku antyutleniacza na przebieg utleniania grafitu nie była wielkość całkowitego ubytku masy próbki, lecz stała wartość TG pojawiająca się na linii TG w funkcji temperatury.

Przedstawiony na ryc. 10 wynik analizy termicznej próbki kruszywa z dodatkiem węgla bora ( $B_4C$ ) wskazuje na wyraźne zahamowanie utleniania grafitu w temperaturze od  $500^{\circ}C$  do  $800^{\circ}C$ .



Ryc. 10. Wynik analizy termicznej kruszywa z dodatkiem  $B_4C$

Efekty cieplne na linii DTA w badanych kruszywach z dodatkiem Al i  $B_4C$  (ryc. 9, 10) do temperatury  $500^{\circ}C$  nie uległy zmianie. Dodatek  $B_4C$  ograniczył utlenianie kruszywa.

Całkowity ubytek masy próbki wyniósł 30%, przy czym szybkość ubytku masy wzrosła powyżej temp.  $750^{\circ}C$ .

### 3. Podsumowanie

Z przeprowadzonych badań można wyciągnąć następujące wnioski:

- wykorzystanie analizy termicznej do badania utlenialności grafitu wykazało, że wzrost stopnia rozdrobnienia grafitu powoduje obniżenie temperatury początku utleniania i wzrost podatności na utlenianie;

- pokrycie ziarn grafitu warstwą SiO<sub>2</sub> podwyższyło temperaturę początku procesu utleniania grafitu o ok. 100°C;
- najskuteczniejszym antyutleniaczem wprowadzonym do badanego kruszywa okazał się węgiel boru, hamujący utlenianie grafitu w kruszywie w zakresie temperatury 500÷800°C.

## Literatura

- [1] Zhang S., Lee W. E., *Carbon containing castables: current status and future prospects*, „Brit. Ceram. Trans.” 2002, Vol. 101, No 1, s. 1–8.
- [2] Zhang S., *Next generation carbon-containing refractory composites*, „Ind. Ceram.” 200, Vol. 27, No 1, s. 15–20.
- [3] Zhang S., Lee W. E., *Improving the water-wettability and oxidation resistance of graphite using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> sol-gel coatings*, „Journal of the European Ceramic Society” 2003, Vol. 23, s. 1215–1221.
- [4] Yoshimatsu H., Fujiwara S. i in., *Wettability by water and oxidation resistance of alumina-coated graphite powder*, „J. Ceram. Soc. Jpn” 1995, No 103, s. 917–922.
- [5] Yu J., Ueno S. i in., *Improvement in flowability, oxidation resistance and water wettability of graphite powders by TiO<sub>2</sub> coating*, „J. Ceram. Soc. Jpn” 1996, No 104, s. 458–462.
- [6] Kawabata K., Yoshimatsu H. i in., *Oxidation resistance of graphite powders coated with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based oxides*, „J. Ceram. Soc. Jpn” 1996, No 107, s. 832–837.
- [7] Palčo S., He H. i in., *The challenges of adding natural graphite into castables*, „Interce-ram” 2005, No 1, s. 16–19.
- [8] Galos K., Wyszomirski P., *Niektóre surowce przemysłu materiałów ogniotrwałych – charakterystyka mineralogiczna*, „Ceramika” 2001, nr 64, s. 59–70.
- [9] Skowroński J. M., Walkowiak M., *Kompozyty typu eksfoliowany grafit–węgliki chromu i żelaza wykazujące zwiększoną odporność na utlenianie*, „Karbo” 2004, nr 1, s. 52–55.
- [10] Dasiewicz J., Janecki J., Pawelec Z., *Wpływ temperatury otoczenia węzła tarcia na właściwości tribologiczne kompozytów metalożywicznych*, „Tribologia” 1999, nr 6, s. 783–791.

RENATA SUWAK  
BARBARA LIPOWSKA

### APPLICATION OF DTA AND TG IN INVESTIGATIONS OF GRAPHITE OXIDIZING

In the paper possibility of thermal analysis applied to oxidizing tests of graphite have been presented. Natural graphite and graphite after pre-treatment used in refractory materials were tested. The effect of modification of graphite on the efficiency of limited oxidation process was proved.