

ТЕХНОЛОГИИ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ

УДК 621.74

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ КАЧЕСТВА ПРИРОДНОГО СКРЫТОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГРАФИТА ОТ РЕЖИМОВ ПОДГОТОВКИ*

Баранов В.Н., Довженко Н.Н., Гильманшина Т.Р., Лыткина С.И., Худоногов С.А.

Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

Аннотация. В работе исследовали влияние времени активации, типа и содержания поверхностно-активных веществ на средний размер и общую поверхность частиц кристаллического и скрытокристаллического графитов различных месторождений, отходов углеродсодержащих материалов в планетарно-центробежной мельнице АГО-2. Показано, что максимальная дисперсность графитов и углеродсодержащих отходов достигается при 20 мин активации без добавления поверхностно-активных веществ. Наиболее эффективными поверхностно-активными веществами являются добавки, содержащие в своем составе сульфогруппы. Содержание добавки не может превышать 3%.

Ключевые слова: активация, графит, средний размер частиц, общая поверхность частиц, поверхностно-активные вещества, планетарно-центробежная мельница АГО-2.

Введение

Повышение качества отливок является актуальной задачей на всех этапах развития литейного производства. В настоящее время более 40% отливок получают из чугуна методом литья в разовые формы, в которых большая доля дефектов поверхности приходится на пригар.

Наиболее доступным и распространенным способом предотвращения пригара является применение противопригарных покрытий, в качестве основных наполнителей которых для чугуна и некоторых видов цветного литья используют углеродсодержащие материалы [1–3].

Углеродные материалы, как и другое минеральное сырье, проходит стадии подготовки: дробление, измельчение, обогащение, классификацию и перемешивание. Каждый из этих процессов осуществляется на самостоятельном оборудовании, и перевод таких процессов на более высокий технологический уровень требует дополнительного оборудования, энерго- и трудозатрат. Выбранная для исследований технология механоактивации и механосинтеза углеродных материалов позволяет после дробления все остальные процессы осуществлять в одном агрегате – энергонапряженной «мельнице-активаторе-смесителе» определенного типа. При этом материал можно наноструктурировать и

осуществлять механосинтез различных композиций с высокой степенью их гомогенизации [4–6].

Поэтому целью данной работы было исследовать влияние времени активации, типа и содержания поверхностно-активных веществ на средний размер и общую поверхность углеродсодержащих материалов различного кристаллохимического строения.

Материалы и методы исследования

Для исследований были выбраны графиты Ногинского (ГЛС-3), Курейского, Завальевского (ГЛ-1) и Якутского (98-К3) месторождений; отходы искусственных графитов (И) и углеродных материалов (Новокузнецкие металлургические шлаки марок ККЦ-1 и ККЦ-2).

Кристаллический графит ГЛ-1 Завальевского месторождения (ГОСТ 17022-81) представляет собой тонкопластинчатый графит. Особенностью графита является наличие сростков его с примесями (например, с кальцитами) [7].

Графит месторождений Красноярского края (Ногинское (ГОСТ 17022-81) и Курейское) относится к высокозольным графитам скрытокристаллического типа. Основным минералом в рудах данных месторождений является графит, второстепенными – нерудные минералы, сульфиды и углистое вещество. Нерудные минералы представлены кварцем, полевыми шпатами, кальцитом, хлоритом. Для графита ГЛС-2 Курейского место-

* Работа выполнена под руководством д-ра техн. наук, проф. [Маминой Л.И.]

рождения содержание минералов кальцита и кварца колеблется в широких пределах – 5–50% и может составлять половину нерудных минералов. Растворенная в серной кислоте форма соединений железа для Курейского месторождения достигает 3,62%, для Ногинского – 4,8% [8–10].

В настоящее время охране окружающей среды от различных загрязнений уделяется особое внимание. Поэтому в работе исследовали отходы литейного производства ООО «Сибинстрем» (г. Красноярск) – искусственный графит (И). Для сравнения были исследованы шлаки металлургического производства марок ККЦ-1 и ККЦ-2. Содержание углерода в шлаке ККЦ-1 составляет 42–60%, в шлаке ККЦ-2 ≈40%.

Природные графиты Ногинского, Курейского и Завальевского месторождений активировались после их обработки на графитовых фабриках, в то время как графиты Якутского месторождений предварительной обработки не проходили.

В качестве эталонных для кристаллических графитов брались коллоидные графиты Завальевского месторождения марки С-3 (ТУ 113-08-48-63-90) и Тайгинского месторождения марки П (ГОСТ 17022-81); для скрытокристаллических – печная сажа.

Исследуемые углеродные материалы измельчали в мельнице планетарно-центробежного типа АГО-2. Время измельчения варьировалось от 1 до 20 мин. Режимы механоактивации природных графитов рассмотрены в работах [7, 8, 11].

Эффективность активации оценивали по изменению среднего размера частиц и общей поверхности, исследованных при помощи светозерного рассева в Новосибирском институте твердого тела.

На рис. 1 и 2 представлены зависимости среднего размера и общей поверхности частиц графитов различного кристаллохимического строения от времени активации.

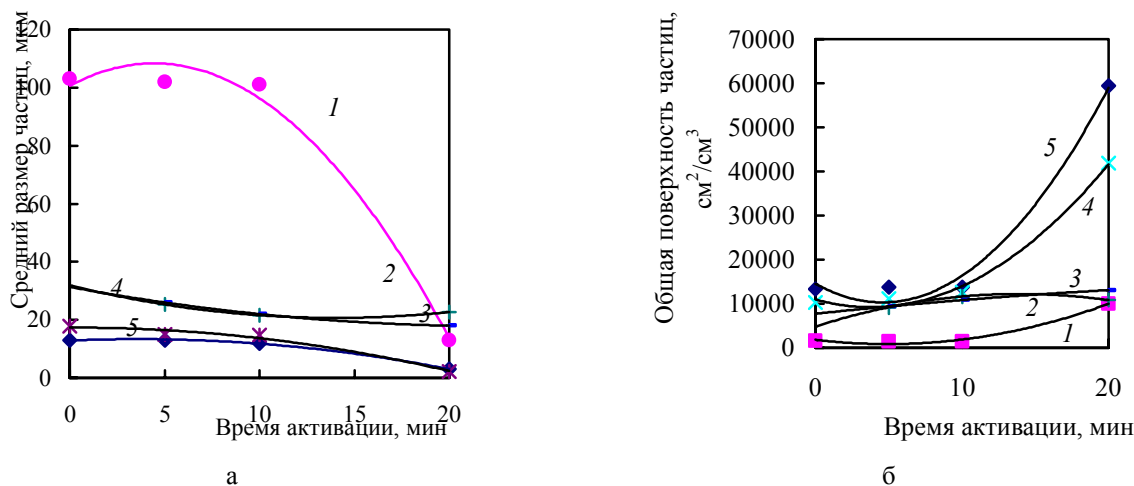


Рис. 1. Зависимость среднего размера (а) и общей поверхности (б) частиц природных графитов от времени активации: 1 – ГЛ-1; 2 – Якутский 98-К3; 3 – Якутский 98-51; 4 – ГЛС-2; 5 – ГЛС-3

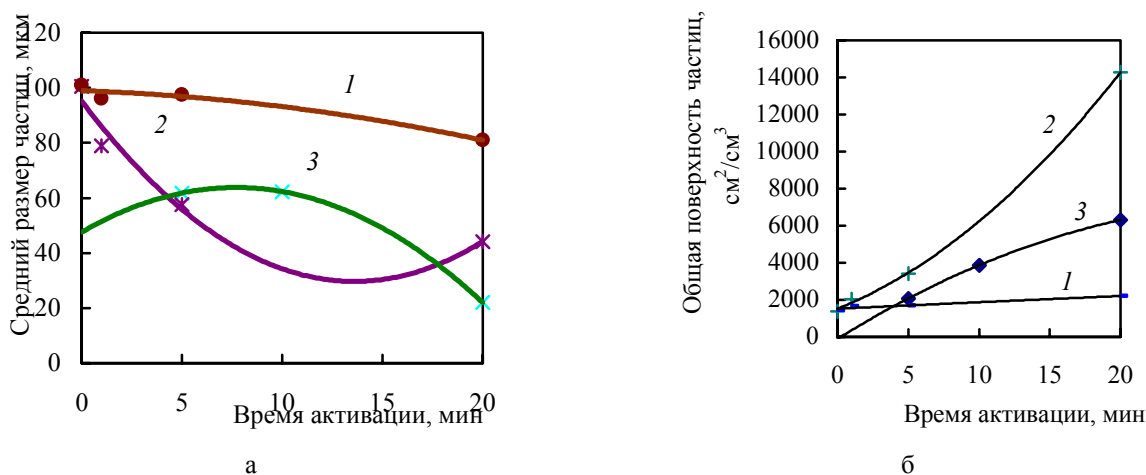


Рис. 2. Зависимость среднего размера (а) и общей поверхности (б) частиц природных графитов от времени активации: 1 – ККЦ-2; 2 – ККЦ-1; 3 – И

Значения параметров эталонных графитов представлены в **таблице**.

Данные светолазерного рассева для эталонных графитов

Графиты	Средний размер частиц, мкм	Поверхность, см ² /см ³
Печная сажа	1,3–1,4	48 000–64 738
С-3	5,7	14 284
П	57,6	2 004

Из представленных данных видно, что в ходе активации общая поверхность кристаллических графитов увеличивается в 2–6 раз, скрытокристаллических графитов – в 4–6 раз, при уменьшении среднего размера частиц в 2–7 (для кристаллических) и в 7–8 раз (для скрытокристаллических). Измельчение скрытокристаллических графитов происходит легче, чем кристаллических, что связано с особенностями их структуры.

Сравнивая значения среднего размера и поверхности частиц скрытокристаллического графита различных месторождений, видно, что ногинский графит измельчается легче, чем курейский: массовое разрушение частиц графита ГЛС-3 происходит через 5 мин активации, частиц Курейского месторождения – через 10 мин активации. Это можно объяснить следующим образом. Методом оптической петрографии в курейском графите выделен чешуйчатый кристаллический компонент, который присутствует и в ГЛС-3, но в значительно меньшем количестве, хотя неоднородность микроструктуры в них практически одинакова. За счет более упорядоченной структуры кристаллический компонент измельчается труднее. После 20 мин активации значения среднего размера и поверхности частиц графита ГЛС-3 измельчения приближаются к значениям печной сажи. Значение поверхности курейского графита приближается к значению поверхности печной сажи, при том что размер частиц графита больше, чем у печной сажи в 1,7 раза.

Сравнивая кристаллические графиты с графитами марок С-3 и П, можно отметить, что значение поверхности всех графитов приближается к значению графита С-3 и больше значения поверхности П примерно в 5 раз. При том что размер частиц коллоидного графита С-3 меньше, чем у остальных в 1,5–4 раза, а графита П больше в 4–3 раза.

В результате того, что структура графита И наиболее совершенна, измельчать их значительно труднее: при уменьшении среднего размера частиц с 62 до 22 мкм поверхность возрастает с 2000 до 6500 см²/см³.

Поверхность шлака ККЦ-1 при измельчении меняется более значительно (с 2023 до 14500 см²/см³) с уменьшением среднего размера частиц с 79 до 8 мкм. Это можно объяснить тем, что шлак ККЦ-1 содержит меньше углерода, чем шлак ККЦ-2. Относительно небольшое изменение поверхности (с 1600 до 2200 см²/см³) металлургического шлака ККЦ-2 происходит при изменении среднего размера частиц с 96 до 81 мкм.

На эффективность диспергирования и активации можно влиять, изменяя режимы и среды обработки, в частности, вводя поверхностно-активные вещества (ПАВ) [12, 13].

В работе параллельно изучалось влияние на измельчаемость ногинского графита различных добавок с целью получения не только наименьшего размера частиц графита, но и наименьшей их активности.

В качестве добавок применялись следующие: синтетическое мыло (С), лигносульфонат технический (ЛСТ), вода (Н₂О), жидкое стекло (ЖС), этилсиликат (ЭТС), карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) в количестве от 1 до 3%. Измельчение проводилось также в планетарно-центробежной мельнице АГО-2 в течение 20 мин.

Изменения среднего размера частиц и поверхности в зависимости от типа и процентного содержания добавки представлены на **рис. 3**.

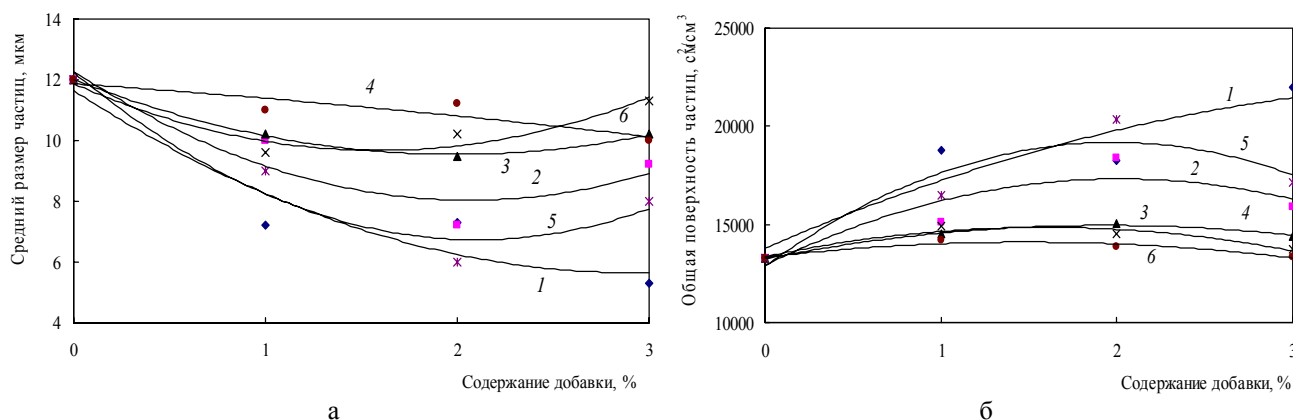


Рис. 3. Влияние добавок на измельчаемость Ногинского графита: средний размер (а) и поверхность (б) частиц: 1 – С; 2 – ЛСТ; 3 – Н₂О; 4 – ЖС; 5 – КМЦ; 6 – ЭТС

В результате полученных данных представленные добавки можно разделить на 2 группы:

– уменьшающие средний размер частиц и, следовательно, увеличивающие поверхность. Это добавки С, ЛСТ, КМЦ;

– не оказывающие значительного влияния на геометрические параметры графита в процессе его активации. Это – H_2O , ЖС, ЭТС.

Наименьший размер частиц Ногинского графита при измельчении с добавками первой группы достигается с 2% КМЦ (6 мкм с поверхностью $20358 \text{ см}^2/\text{см}^3$) и ЛСТ (7,2 мкм с поверхностью $18386 \text{ см}^2/\text{см}^3$), и 3% С (5,3 мкм с поверхностью $21970 \text{ см}^2/\text{см}^3$). Самой дешевой из представленных добавок, на сегодняшний день, является С, а следовательно, ее можно рекомендовать для применения в промышленности.

КМЦ и ЛСТ являются отходами деревообрабатывающей промышленности. Л-1 – типичный олигомер, т.е. полимерная коллоидная система, структурное звено которой содержит сульфогруппу и гидроксильную группу. КМЦ – высокомолекулярное вещество, также содержащее сульфогруппы.

Вероятно, сульфогруппы и гидроксильные группы, присутствующие в этих веществах, в процессе активации адсорбируются на поверхности частиц графита и ослабляют связи между частицами графита, что и приводит к повышению интенсивности измельчения. Это предположение подтверждает и тот факт, что дисперсность графита, активируемого с С, в составе которого присутствуют алкилсульфаты, алкилсульфонаты и алкилоламыды, незначительно отличается от дисперсности, достигаемой при активации графита с ЛСТ.

Особенностью графита, активированного с водой, является то, что в процессе активации часть порошка прилипает к шарам и стенкам цилиндров, что также уменьшает интенсивность измельчения. Также можно предполагать, что механические свойства влажного графита связаны с образованием коагуляционных структур из частиц графита, соединенных между собой тонкой прослойкой воды. Наименьшая эффективность измельчения, вероятно, будет соответствовать наибольшей прочности коагуляционной структуры порошка.

В работе [15] отмечается, что наименьшая эффективность измельчения соответствует оболочке воды в несколько насыщенных мономолекулярных слоев. При дальнейшем увеличении толщины прослоев воды между частичками происходит ослабление коагуляционной структуры, что и приводит к повышению интенсивности измельчения. Одновременно оболочки воды могут

предохранять частицы графита от агрегации. Эти предположения находятся в полном соответствии с теорией коагуляционного структурообразования, согласно которой прочность таких структур определяется ван-дер-ваальсовыми силами, эффективность действия которых распространяется на несколько молекулярных радиусов.

В отличие от КМЦ, ЛСТ, С и воды средний размер частиц графита, активированного с ЖС и ЭТС, составляет 10–11 мкм, что можно объяснить отсутствием в их составе сульфогрупп и гидроксильных групп. Неорганическое связующее ЖС представляет собой соединение кварца с солями щелочных металлов. Связующее ЭТС – кремнийорганическое связующее, молекулы которого состоят из чередующихся атомов кислорода и кремния, обрамленных органическими радикалами: метильными ($-CH_3$), этильными ($-C_2H_5$), фенольными ($-C_6H_5$) и другими.

Заключение

Таким образом, в ходе работы выявлены зависимости диспергируемости и свойств графита от режимов обработки в энергонапряженных мельницах планетарного типа и установлено, что оптимальным временем активации является 10 мин.

Показано, что при активации графита с ПАВ, содержащих в своем составе гидроксильные группы и сульфогруппы, средний размер частиц снижается с 12 до 6–7 мкм при увеличении общей поверхности до 13200 до 18500–20400 $\text{см}^2/\text{см}^3$. Содержание частиц размером 1–10 мкм в активированных графитах составляет 54–59%, коэффициент шероховатости поверхности и коэффициент формы – по 2 балла. Такие геометрические параметры позволяют прогнозировать высокие эксплуатационные свойства противопригарных покрытий на их основе.

Список литературы

1. Дорошенко С. П. Формовочные материалы и смеси. Киев: Высш. шк., 1990; Прага: СНТЛ, 1990. 415 с.
2. Литейные формовочные материалы. Формовочные, стержневые смеси и покрытия: справочник / Болдин А.Н., Давыдов Н.И., Жуковский С.С. и др. М.: Машиностроение, 2006. 507 с.
3. Леушин И.О., Бурмистров А.О. Противопригарные покрытия на основе металлофосфатных связующих // Литейное производство. 2002. № 2. С. 14–15.
4. Способы повышения качества литейного графита отдельными и комплексными методами активации: монография / Л.И. Мамина, В.И. Новожинов, Т.Р. Гильманшина [и др.]. Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2011. 160 с.
5. Молчанов В.И., Селезнева О.Г., Жирнов Е.Н. Активация минералов при измельчении. М.: Недра, 1988. 208 с.
6. Влияние механических воздействий на физико-химические процессы в твердых телах: монография / В.А. Полубояров, О.В. Андришкова, И.А. Паули, З.А. Коротгаева. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2011. 604 с. (Серия «Монография НГТУ»).
7. Баранов В.Н. Активация графита различного кристаллохи-

- мического строения для огнеупорных изделий и красок в литейном производстве: дис. ... канд. техн. наук. Красноярск: ГУЦМиЗ, 2005. 131 с.
8. Мамина Л.И. Теоретические основы механоактивации формовочных материалов и разработка ресурсосберегающих технологических материалов процессов в литейном производстве : дис. ... д-ра техн. наук. Красноярск, 1989. 426 с.
 9. Ногинское месторождение графита : отчет / М.А. Кавицкий, А.В. Поспелов. Красноярск, 1971–1977.
 10. Мельников И.И., Веселовский В.С. Состояние и перспектива развития сырьевой базы графита СССР. Вып. 9. М.: ВНИИМС, 1967.
 11. Гильманшина Т.Р. Разработка способов повышения качества литейного графита отдельными и комплексными методами активации: дис. ... канд. техн. наук. Красноярск: ГУЦМиЗ, 2004. 141 с.
 12. Ходаков Г.С. Тонкое измельчение строительных материалов. М.: Стройиздат, 1972. 238 с.
 13. Влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ) на фракционный состав аморфного графита Ногинского месторождения Красноярского края / Д.Р. Хасиев, Л.И. Мамина, Т.Р. Гильманшина, В.И. Новожинов // Перспективные материалы, технологии, конструкции: сб. науч. тр. Вып. 7. Красноярск: САА, 2001. С. 19–20.
 14. Ходаков Г.С. Физика измельчения. М.: Стройиздат, 1972. 238 с.

INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

RESEARCH ON THE DEPENDENCE OF THE QUALITY OF NATURAL CRYSTOCRYSTALLINE GRAPHITE ON ITS MODES OF PREPARATION

Baranov Vladimir Nikolaevich – Ph.D. (Eng.), Associate Professor, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia. E-mail: vnbar79@mail.ru.

Dovzhenko Nikolai Nikolaevich – D.Sc. (Eng.), Director of the Oil and Gas Institute, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia. E-mail: n.dovzhenko@bk.ru.

Gilmanshina Tatiana Renatovna – Ph.D. (Eng.), Associate Professor, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia. E-mail: gtr1977@mail.ru.

Lytkina Svetlana Igorevna – Ph.D. (Eng.), Associate Professor, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia. E-mail: svetka-lisa@mail.ru.

Khudonogov Sergey Aleksandrovich – Assistant Professor, Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia. E-mail: doktor63@yandex.ru.

Abstract. The research revealed how activation time, type and amount of surface-active additives influenced on an average size and total surface area of crystalline and cryptocrystalline graphite particles, taken from different deposits, and carbon bearing waste materials, during the process of activation in a planetary centrifugal mill, AGO-2. It was shown that the maximum dispersion degree of graphite and carbon bearing waste was achieved within 20 minutes of activation without surface-active additives. The most efficient surface-active additives are additives containing sulfo groups in their structure. The amount of such additive should not exceed 3%.

Keywords: Activation, graphite, average size of particles, total surface area of particles, surface-active additives, planetary centrifugal mill AGO-2.

References

1. Doroshenko S.P. *Formovochnye materialy i smesi* [Moulding materials and mixtures]. Kiev: Higher School, 1990; Prague: SNTL, 1990. 415 p.
2. Boldin A.N., Davydov N.I., Zhukovsky S.S. et al. *Litejnye formovochnye materialy. Formovochnye, sterzhnevye smesi i pokrytiya: spravochnik* [Foundry molding materials. Molding, core mixture and coatings: a handbook]. Moscow: Mechanical Engineering, 2006. 507 p.
3. Leushin I.O., Burmistrov A.O. Metal phosphate binder-based foundry facing. *Litejnoe proizvodstvo* [Foundry]. 2002, no. 2, pp. 14-15.
4. Mamina L.I., Novozhonov V.I., Gilmanshina T.R. [et al.]. *Sposoby povysheniya kachestva litejnogo grafitu ot del'nymi i kompleksnymi metodami aktivatsii : monografiya* [Methods of improving the quality of foundry graphite using individual and integrated methods of activation: a monograph]. Krasnoyarsk: Siberian Federal University, 2011. 160 p.
5. Molchanov V.I., Selezneva O.G., Zhirnov E.N. *Aktivatsiya mineralov pri izmel'chenii* [Activation of minerals by grinding]. Moscow: Nedra, 1988. 208 p.
6. Poluboyarov V.A., Andryushkova O.V., Pauli I.A., Korotaeva Z.A. *Vliyaniye mekhanicheskikh vozdeystvij na fiziko-khimicheskie protsessy v tverdykh telakh : monografiya* [The effect of strains on physical and chemical processes in solids: a monograph]. Novosibirsk: Publishing House of NSTU, 2011. 604 p. (Series "NSTU Monograph").
7. Baranov V.N. *Activation of graphite of various crystal-chemical structures for refractory products and paints in foundry. Ph.D. dissertation.* Krasnoyarsk: GUTsMiZ, 2005. 131 p.
8. Mamina L.I. *Theoretical foundations of mechanical activation of molding materials and development of resource-saving technological processes in foundry. D.Sc. dissertation.* Krasnoyarsk, 1989. 426 p.
9. Kavitsky M.A., Pospelov A.V. The Noginsk graphite deposit: Report. Krasnoyarsk, 1971-1977.
10. Melnikov I.I., Veselovsky V.S. *Sostoyaniye i perspektiva razvitiya syr'evoy bazy grafitu SSSR* [Status and prospects of development of the USSR raw materials base of graphite]. Moscow: VNIIMS, 1967.
11. Gilmanshina T.R. *Developing methods to improve the quality of foundry graphite using individual and integrated methods of activation. Ph.D. dissertation.* Krasnoyarsk: GUTsMiZ, 2004. 141 p.
12. Khodakov G.S. *Tonkoe izmel'chenie stroitel'nykh materialov* [Fine grinding of building materials]. Moscow: Stroyizdat, 1972. 238 p.
13. Khasiev D.R., Mamina L.I., Gilmanshina T.R., Novozhonov V.I. Influence of surface-active agents (surfactants) on a fractional

composition of amorphous graphite of the Noginsk deposit of the Krasnoyarsk Territory. *Perspektivnye materialy, tekhnologii, konstruktсии: sbornik nauchnykh trudov* [Advanced materials, technologies, design: collection of research papers]. Issue 7. Krasno-

yarsk: SAA, 2001, pp.19-20.

14. Khodakov G.S. *Fizika izmel'cheniya* [Physics of grinding]. Moscow: Publishing house of literature on construction engineering, 1972. 238 p.

Исследование зависимости качества природного скрытокристаллического графита от режимов подготовки / Баранов В.Н., Довженко Н.Н., Гильманшина Т.Р., Лыткина С.И., Худоногов С.А. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2015. №2. С. 54–59.

Baranov V.N., Dovzhenko N.N., Gilmanshina T.R., Lytkina S.I. Khudonogov S.A. Research on the dependence of the quality of natural cryptocrystalline graphite on its modes of preparation. *Vestnik Magnitogorskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2015, no. 2, pp. 54–59.

УДК 621.762:669

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА ИЗ СТРУЖКОВЫХ ОТХОДОВ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АД31

Загиров Н.Н., Ковалева А.А., Ольховик А.Я., Коваль О.Е.

Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

Аннотация. Показана возможность изготовления пористого материала на алюминиевой основе путем реализации наиболее рациональной схемы переработки стружковых отходов производства, исключая их переплав. В ее основе лежат приемы, характерные для процессов порошковой металлургии и обработки давлением, а также базовые принципы, заложенные в технологии получения пеноалюминия. Дана оценка уровня достигаемых механических характеристик и характера сформированной структуры материала.

Ключевые слова: алюминиевая стружка, отходы производства, механическое легирование, брикетирование, горячая экструзия, вспенивание, пористость, механические свойства, структура.

Введение

Одной из задач, стоящих перед производителями, занятыми в сфере производства прессованной продукции из алюминиевых сплавов, является рациональная переработка образующихся на определенных переделах, связанных с резкой металла, стружковых отходов. Чем мельче стружка, тем технически труднее, энергетически затратнее, материально, с точки зрения выхода годного, бесперспективнее и, как следствие этого, экономически невыгоднее перерабатывать ее путем переплавки. В этой связи, ранее в работах [1, 2], был рассмотрен подход, основанный на предварительном компактировании стружки сплава АД31 в брикеты с последующей экструзией их через матрицу с заданными размерами и формой рабочего отверстия методом совмещенной прокатки-прессования [3]. В результате были получены пресс-изделия и проволока из практически беспористого анизотропного структурно неоднородного материала, свойства которого обусловлены ориентировани-

ем волокон (вытянутых стружек) в одном направлении. Однако более целесообразным, на наш взгляд, является изыскание достаточно доступных способов переработки алюминиевой стружки в высокопористые полуфабрикаты, наиболее очевидный из которых предполагает использование в своей основе общих технологических принципов получения так называемого пеноалюминия из вторичного сырья [4].

Материалы и методы исследования

Целью работы являлось составление и практическое опробование принципиальной схемы переработки стружки (опилки) алюминиевого сплава АД31, образующейся при резке прессованных профилей, в высокопористые полуфабрикаты произвольной формы. В качестве порофора решено было использовать промышленный гидрид титана TiH_2 , для которого содержание водорода в этой фазе составляет по объему больше 60% (~4 мас %), а температура интенсивного разложения (дегидрирования) находится в интервале 650–700°C.