

УДК 621.74

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАЧЕСТВА ПОКРЫТИЯ НА СТРУКТУРУ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Гильманшина Т.Р., Ковалева А.А., Борисюк В.А.

Сибирский федеральный университет, Красноярск, e-mail: gtr1977@mail.ru, angeli-kovaleva@yandex.ru

В работе исследовано влияние качества графита на свойства водного противопригарного покрытия и структуру отливок из алюминиевых сплавов. Для исследований выбран скрытокристаллический графит месторождений Красноярского края. Показано, что замена природного графита (марка ГЛС-2) на активированный в планетарно-центрифужной мельнице (марки ГЛС-2А) улучшает свойства противопригарного покрытия (а именно, седиментационную устойчивость и приведенную прочность), увеличивает плотность и вязкость покрытия, что влечет за собой уменьшение расхода твердых компонентов. Получаемые в структуре отливок, изготовленных в песчано-глинистых формах с покрытием на основе ГЛС-2, дендриты имеют направленное строение, а при использовании в составе покрытия активированного графита дендритная структура одинакова во всех направлениях. Противопригарные покрытия с активированным графитом можно рекомендовать для применения.

Ключевые слова: графит, противопригарные покрытия, активированный графит, структура

INFLUENCE OF GRAPHITE EFFECT QUALITY ON THE PROPERTIES OF AQUEOUS COATINGS AND ANTIBURNING STRUCTURE CASTINGS MADE OF ALUMINUM ALLOYS IS INVESTIGATED

Gilmanshina T.R., Kovaleva A.A., Borisjuk V.A.

Siberian Federal University, Krasnoyarsk, e-mail: gtr1977@mail.ru, angeli-kovaleva@yandex.ru

In this paper, the graphite quality influence on the properties of aqueous antiburning coatings and aluminum alloy cast structures is investigated. Cryptocrystalline graphite deposits of the Krasnoyarsk Territory were selected for the research. It has been shown that replacement of a natural graphite (GLS-2 brand) with an activated in planetary centrifugal mill (brand GLS-2A) improves the properties of nonstick cover (namely the sedimentation stability and the reduced strength), increases the density and viscosity of the coating, which entails a reduction in solid components flow rates. Dendrites obtained in the structure of produced in a sand-clay forms castings with a coating on the basis of GLS-2 have a directed structure, and when being used in the coating composition dendritic structure is the same in all directions. Nonstick coatings containing activated graphite can be recommended for use.

Keywords: graphite, nonstick coatings, activated carbon, structure

В настоящее время в России и за рубежом разработано достаточно большое количество составов противопригарных покрытий, многие из которых имеют ограниченную область применения [2–8, 12].

Основным наполнителем противопригарных покрытий для чугуна и цветного литья является скрытокристаллический графит, запасы которого в России практически все сосредоточены в Сибири (Красноярский край). Совокупные запасы этого графита, расположенные в трех зарегистрированных месторождениях Тунгусского бассейна (Ногинское, Курейское, Фатъяниховское) и в отдельных графитопоявлениях, оцениваются в сотни миллионов тонн.

В одной из первых публикаций [19] показано, что графит Курейского месторождения является аморфным, представляющим собой измененные угли и встречающимся как рассеянный в осадочных породах, так и в сплошных массах. Содержание минералов-примесей может достигать 60 %, однако

в среднем составляет 7–25 %. Содержание минералов кальцита и кварца в графите колеблется в пределах от 5 до 50 %. Растворимая в серной кислоте форма железа для Курейского – 3,62 % [1, 5, 11, 22–25].

К числу наиболее перспективных способов подготовки графитов можно отнести химическую активацию, в ходе которой изменяются фазовый и элементы состава графита, параметры кристаллической решетки [16, 17, 21].

Поэтому целью данной работы было исследовать возможность применения химически активированного графита в составах противопригарных покрытий, позволяющих получать отливки геометрической точности с надлежащей чистотой поверхности.

Для исследований выбрано водное графито-бентонитовое покрытие, состав которого описан в работах [14, 15].

В качестве наполнителя в покрытиях использовали природный скрытокристаллический марки ГЛС-2 и химически активированные графиты марок ГЛС-2О гра-

фиты Курейского месторождения и ГЛ-10 Завальевского месторождения. Технология химической активации графита описана в работе [13].

Для графитов, активированных химическим способом, характерно небольшое

увеличение межплоскостного расстояния: с 3,344 до 3,364 Å для скрытокристаллического графита и с 3,13858 до 3,34906 Å для кристаллического графита из-за внедрения соединений серы; тип сингонии при этом не изменяется.

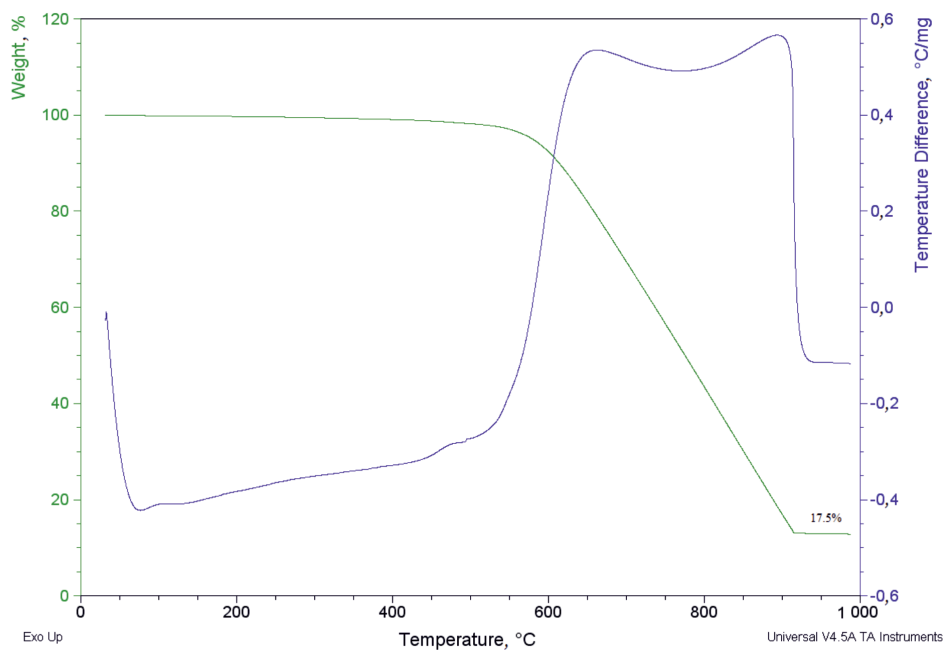


Рис. 1. Кривые ДСК графита ГЛС-2

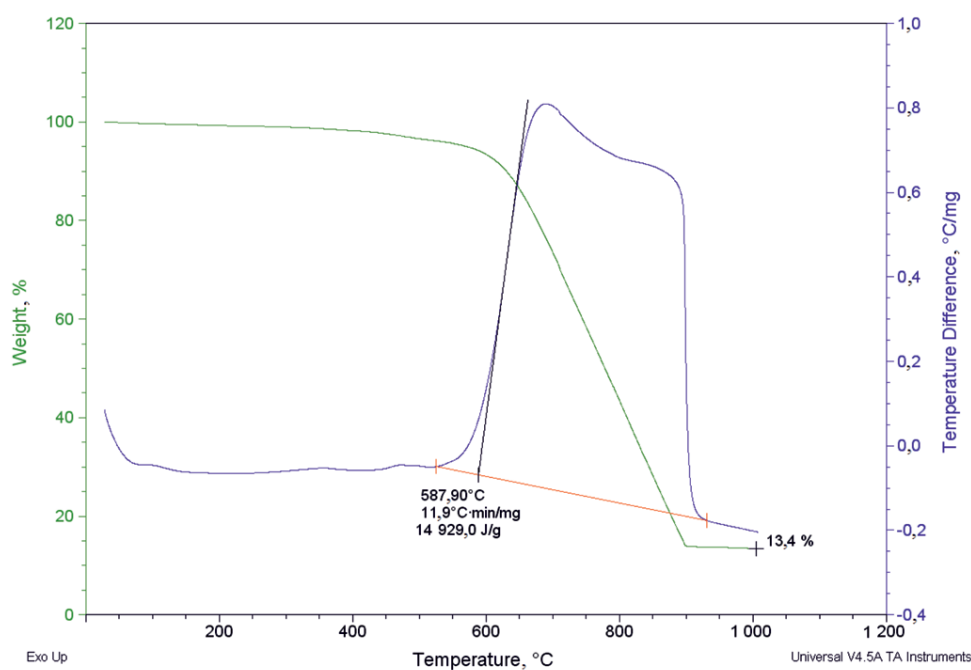


Рис. 2. Кривая ДСК графита ГЛС-2О

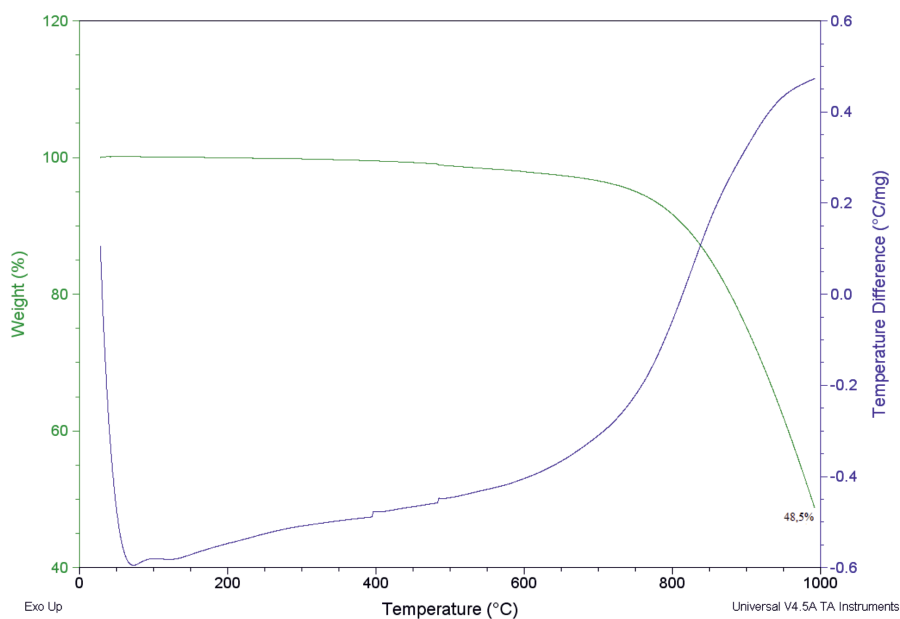


Рис. 3. Кривая ДСК графита ГЛ-1

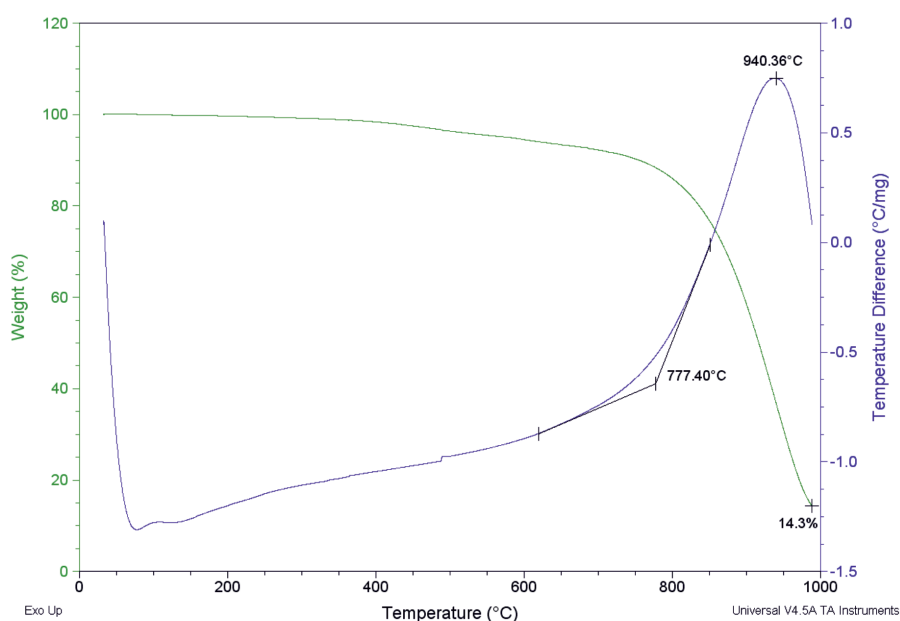


Рис. 4. Кривая ДСК графита ГЛ-10

При нагреве графита в области высоких температур наблюдаются два экзотермических эффекта (рис. 1–4), связанных с окислением графита. При этом в ходе исследования структурных параметров было выявлено, что в графите присутствует только одна модификация. Первый эффект объясняется горением «свободного» графита, т.е. тех частиц, которые не связаны

с примесными фазами. Появление второго эффекта объясняется тем, что в процессе высокотемпературного обжига часть примесей разлагается (пирит окисляется до оксида железа (III) в области 450–500 °С, кальцит разлагается до оксида кальция в области 800–1 000 °С и т.д.), тем самым разрушая сростки и высвобождая частицы графита для дальнейшего его окисления.

При нагреве химически активированного графита происходит существенное сближение первого и второго экзотермических эффектов. Это связано с тем, что серная кислота, проникает в слои графита, реагируя с примесными фазами [10].

При исследовании кристаллического природного и химически активированного графитов видно, что при температуре 50–100 °С наблюдается экзотермический пик, характерный для удаления воды из графита.

Основной пик, связанный с процессом окисления графита, наблюдается при температуре 1 000 °С, основной пик химически активированного графита – 940 °С.

Анализ фазового состава показал, что соединения пирита (или сульфит железа), характерные для природного графита, в химически активированном графите не обнаружены. Взамен них в графите присутствует комплексное соединение углерода, водорода, серы.

Плотность контролировали ареометрическим методом, седиментационную устойчивость и приведенную прочность оценивали по ГОСТ 17022–78. Вязкость покрытий контролировали по вискозиметру ВЗ-4, ГОСТ 8470–74.

Результаты исследований представлены в таблице.

Замена природного графита на химически активированный существенно улучшает свойства противопожарного покрытия. Так, расход воды увеличивается с 60 до 100–140%, вязкость – с 7 до 15–18 с, седиментационная устойчивость (через 3 ч) – с 75 до 96–98%, приведенная прочность – с 75 до 750–2500 и более г песка/мм покрытия. При этом седиментационная устойчивость покрытий на графите ГЛ-10 ниже, чем на графите ГЛС-2О, т.к. частицы графита ГЛ-10 имеют больший размер, чем графита ГЛС-2О, что и приводит к их более быстрому осаждению.

Свойства покрытия на графитах различного качества (плотность 1400 кг/м³)

Свойства	Наполнитель		
	ГЛС-2	ГЛС-2О	ГЛ-10
Расход воды (сверх 100%), %	60	100	140
Вязкость, с	7	15	18
Седиментационная устойчивость, % через ч:			
0,5	98	98	98
1	85	98	96
3	75	98	96
24	65	94	91
Приведенная прочность, г песка/мм покрытия	340	5 000	750

Предлагаемое покрытие покровное: толщина покровного слоя составляет – 2,0–2,2 мм, проникающего 0,3–0,5 мм.

Покрытия на графитах ГЛС-2 и ГЛС-2О ложатся ровно, без отеков. Нанесение покрытия ГЛ-10 связано с некоторыми трудностями из-за больших размеров частиц графита.

Исследование термостойкости показывает, что оценить термостойкость покрытий при помощи полусфер не представляется возможным. Термостойкость покрытий на графите ГЛС-2 удовлетворительная. После прокали покрытия на основе ГЛС-2О имеет небольшие поры и трещины, появление которых связано с тем, что в процессе прокали частицы графита начинают расширяться. Коэффициент вспучивания скрытокристаллического графита незначителен и, как правило, не превышает 1,3–1,5, что и приводит к появлению трещин на поверхности полусфер. Образование пор на поверхности покрытия связано с удалением инородных атомов или групп типа -ОН, -О, -О-, которые вступают во взаимодействие с краевыми дефектами структуры, а также удаляются газобразные соединения (SO₃ и SO₂), которыми насыщается графит во время окисления.

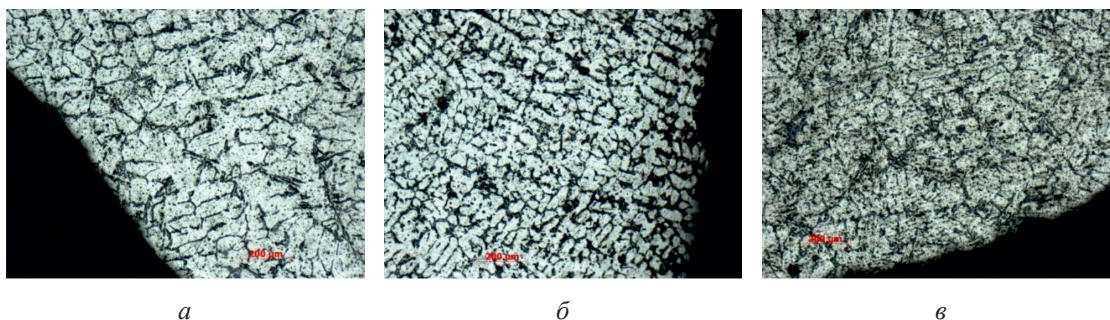


Рис. 5. Структура алюминиевого сплава, полученного при применении покрытия различного качества: а – без покрытия; б – покрытие на основе ГЛС-2О; в – покрытие на основе ГЛ-10

Таким образом, замена природного графита на химически активированный способствует повышению свойств покрытий.

Опытно-промышленные испытания предложенных покрытий были проведены на ОАО «РМЗ «Енисей»». Для исследований были выбраны отливки из алюминий-магниевого сплава. Вес отливки составляет 80 кг. Формы изготавливали из жидкостеклянных смесей, покрытие наносилось при помощи пульверизатора.

При использовании графитового покрытия в структуре отливок наблюдается слой дендритов, вытянутых в одном направлении. Это, вероятно, связано с увеличением теплоотвода от отливки, полученной в форме, окрашенной предлагаемым покрытием на химически активированном графите, по сравнению с отливкой, полученной в форму с покрытием на основе ГЛС-2. Поскольку слой покрытия небольшой, то и толщина слоя кристаллов, растущих в одном направлении перпендикулярном стенкам отливки, составляет 200–250 мкм.

Нельзя исключать и возможность образования и эвтектических соединений типа $Al + C_4Al_3$, которые по своему составу близки к чистому алюминию, а температура плавления таких соединений практически совпадает с температурой плавления алюминия [18], однако вероятность их образования очень мала из-за большой скорости кристаллизации. Данные соединения, а также частицы графита могут выступать и в качестве центров кристаллизации.

При использовании в составе покрытия графита ГЛС-20 и ГЛ-10 (рис. 5) структура алюминия выглядит одинаково во всех направлениях. Можно предположить, что на поверхности частиц графита, а также между базисными плоскостями находятся атомы окислителя, препятствующие кристаллизации алюминия на частицах графита. Частицы окисленного графита не являются центрами кристаллизации и создают изотропную структуру отливки.

Различия в размерах отдельных включений можно объяснить различными теплофизическими свойствами кристаллического (ГЛ-1) и скрытокристаллического (ГЛС-2) графитов. Известно, что кристаллический графит обладает меньшей теплопроводностью и, вероятно, покрытие на его основе будет также обладать меньшей теплопроводностью по сравнению с покрытием на основе скрытокристаллического графита [20].

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что покрытия на химически активированных графитах

могут быть рекомендованы для дальнейших исследований.

Список литературы

1. Влияние механических воздействий на физико-химические процессы в твердых телах : монография [Текст] / В.А. Полубояров, О.В. Андришкова, И.А. Паули, З.А. Коротаева. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2011. – 604 с. (Серия «Монография НГТУ»).
2. Высококонцентрированные водно-глинистые суспензии [Текст] / В.П. Бычков, Н.А. Осипова, Н.А. Кидалов, Н.Б. Зубкова // Литейное производство. – 2000. – № 4. – С. 20–21.
3. Гильманшина Т.Р. Разработка способов повышения качества литейного графита отдельными и комплексными методами активации [Текст] / Т.Р. Гильманшина // автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Южно-Уральский государственный университет. – Красноярск, 2004.
4. Илларионов И.Е. Жидкостеклянные смеси, отверждаемые продувкой углекислым газом [Текст] / И.Е. Илларионов, Н.В. Петрова // Тр. Нижегород. гос. техн. ун-та им. Р.Е. Алексеева. – 2011. – № 2(87). – С. 208–213.
5. Кавицкий М.А. Ногинское месторождение графита: отчет [Текст] / М.А. Кавицкий, А.В. Поспелов. – Красноярск, 1971–1977. – 50 с.
6. Крушенко Г.Г. Противопригарные покрытия литейных форм и стержней, содержащие нанопорошки тугоплавких химических соединений [Текст] / Г.Г. Крушенко, В.В. Москвичев, А.Е. Буров // Тяжелое машиностроение. – 2007. – № 6. – С. 31–33.
7. Кукуй Д.М. Теория и технология литейного производства. Формовочные материалы и смеси [Текст] / Д.М. Кукуй, Н.В. Андриянов. – Минск: БНТУ, 2005. – 390 с.
8. Леушин И.О. Разработка эффективных противопригарных покрытий литейных форм на основе алюмошлаковых наполнителей [Текст] / И.О. Леушин, А.Н. Грачев // Литейное производство. – 2002. – № 4. – С. 13–14.
9. Литейные формовочные материалы: справочник [Текст] / А.Н. Болдин, Н.И. Давыдов, С.С. Жуковский [и др.]. – М.: Машиностроение, 2006. – 507 с.
10. Лыткина С.И. Разработка и исследование противопригарных покрытий для чугунолития на основе химически и механохимически активированных графитов / Лыткина С.И. диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Сибирский федеральный университет. – Красноярск, 2013.
11. Мельников И.И. Состояние и перспектива развития сырьевой базы графита СССР [Текст] / И.И. Мельников, В.С. Веселовский. – М.: ВНИИМС, 1967. – Вып. 9.
12. Наноструктурированные графитсодержащие изделия: монография [Текст] / Л.И. Мамина, В.Н. Баранов, Т.Р. Гильманшина [и др.]. – Красноярск, 2013.
13. О возможности применения окисленных и расширенных кристаллических графитов в литейном производстве [Текст] / Т.Р. Гильманшина, Л.И. Мамина, Г.А. Королева, А.И. Безруких // Металлургия машиностроения. – 2007. – № 6. – С. 22.
14. Противопригарное покрытие для литейных форм и стержней // Мамина Л.И., Баранов В.Н., Гильманшина Т.Р. [и др.]. Патент на изобретение RU 2368450 29.12.2007.
15. Разработка водных и быстросохнущих противопригарных покрытий [Текст] / Т.Р. Гильманшина, В.Г. Бакин, В.Н. Баранов [и др.] // Литейное производство. – 2015. – № 6. – С. 15–17.
16. Разработка технологии получения новых марок литейного скрытокристаллического графита [Текст] / Гильманшина Т.Р., Безруких А.И., Мамина Л.И. [и др.] // Литейщик России. – 2007. – № 11. – С. 43–47.

17. Способы повышения качества литейного графита отдельными и комплексными методами активации [Текст] / Л.И. Мамина, Т.Р. Гильманшина, В.И. Новожинов [и др.] // Сибирский федеральный университет, Институт цветных металлов и материаловедения. – Красноярск, 2011.
18. Структура и свойства алюминиевых сплавов [Текст] / Мондольфо Л.Ф. Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1979. – 640 с.
19. Томилин В.Н. Графиты и угли Туруханского края [Текст] / В.Н. Томилин // Горный журнал. – 1992. – № 6–9. – С. 274–294.
20. Уббелоде А. Р. Графит и его кристаллические соединения [Текст] / А.Р. Уббелоде, Ф.А. Льюис. – М.: Мир, 1965. – С. 256.
21. Химико-механическая подготовка скрытокристаллического графита к дальнейшей переработке [Текст] / Т.Р. Гильманшина, С.И. Лыткина, В.П. Жереб, Г.А. Королева // Обогащение руд. – 2016. – № 2 (362). – С. 14–19.
22. Focus Graphite Inc. – Lac Knife Project, Project #1868 Technical Report NI 43-101 – October 30, 2012 (<http://www.infomine.com/index/pr/pb268588.pdf>).
23. Gao, Wei Engineered Graphite Oxide Materials for Application in Water Purification / Wei Gao, Mainak Majumder, Lawrence B. Alemany, Tharangattu N. Narayanan, Miguel A. Ibarra, Bhabendra K. Pradhan, and Pulickel M. Ajayan // ACS Appl. Mater. Interfaces 2011, 3, 1821–1826 (<http://www.ludiserv.com/zenos/docu/Engineered%20Graphite%20Oxide%20Materials%20for%20Application%20in%20Water%20Purification.pdf>).
24. Gurin I.V. High-purity carbon composite materials / I.V. Gurin, V.A. Gurin, Yu. A. Gribanov and etc. // PAST. – 2014. – № 1(89). – P. 16–20.
25. Vasumathi N. Single Reagent for Graphite Flotation / N. Vasumathi, T.V. Vijaya Kumar, S. Ratchambigaian and etc. // Proceedings of the XIII International Seminar on Mineral Processing Technology (MPT-2013). – 2013. – P. 145–153.