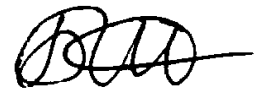


На правах рукописи



БЕЗРУКИХ АЛЕКСАНДР ИННОКЕНТЬЕВИЧ

РАЗРАБОТКА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МЕХАНОАКТИВАЦИЕЙ
ГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ
ЛИТЕЙНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Специальность 05.16.04 – «Литейное производство»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Красноярск – 2010

Работа выполнена на кафедре «Литейное производство и обработка металлов давлением» политехнического института ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет» (г. Красноярск)

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Бабкин Владимир Григорьевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Дибров Иван Андреевич

доктор технических наук, профессор
Мысик Раиса Константиновна

Ведущее предприятие: ОАО «РМЗ «Енисей» (г. Красноярск)

Защита состоится 8 октября 2010 г. в 16.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.099.10 в ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет» по адресу: 660025, г. Красноярск, пр. Красноярский рабочий, 95, ауд. 212.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет».

Автореферат разослан «8» сентября 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Т.Р. Гильманшина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

В литейном производстве одним из широко используемых материалов является литейный графит различного кристаллохимического строения, основные запасы которого в России и странах СНГ сосредоточены в Красноярском крае. Поэтому повышение качества товарных марок литейного графита, графитсодержащих материалов и изделий, разработка новых видов продукции с применением эффективных технологий их получения будут способствовать экономическому и техническому развитию литейного производства. В этой связи и в рамках постановления правительства 2002 г. о приоритетных направлениях развития науки и техники решение задачи повышения качества литья за счет наноструктурирования графита и графитсодержащих модификаторов, противопригарных, антифрикционных и разделительных составов для литейного производства является своевременным и актуальным.

Основными проблемами реализации нанотехнологий являются:

- ограниченные объемы получения нанодисперсных материалов, что обуславливает возможность их использования в массовом литейном производстве лишь в качестве модифицирующих добавок;
- агрегация частиц из-за их высокой дисперсности и активности, приводящая к неоднородному распределению частиц в составах композиций и большим технологическим трудностям изготовления продукции;
- отсутствие единого методологического подхода к оценке физико-химических свойств и классификации наноматериалов и нанотехнологий.

Цель и задачи исследований.

Исследование процессов наноструктурирования графитсодержащих материалов и разработка ресурсосберегающих технологий получения на их основе противопригарных красок для чугунного литья, модификаторов для измельчения зерна в отливках из алюминиевых и медных сплавов, антифрикционных составов для литейной оснастки.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- исследовать зависимость геометрических и энергетических параметров частиц графита и композиций на его основе от режимов механоактивации.
- изучить процесс агрегации наноструктурированного графита и композиций на его основе и распределяемость их частиц в жидких средах различной плотности и вязкости.
- разработать составы наноструктурированных графитсодержащих композиций для модифицирования алюминиевых и медных сплавов, противопригарных покрытий для форм и стержней, антифрикционных материалов для литейного оборудования и оснастки.
- разработать технологию подготовки наноструктурированных материалов различного назначения и исследовать механизм их влияния на формирование качества продукции литейного производства.
- разработать компьютерное приложение, которое позволит определить рациональные режимы механоактивации при заданных геометрических пара-

метрах материалов и наоборот: при выбранных режимах активации рассчитать геометрические параметры частиц;

- провести производственные испытания разработанных наноструктурированных графитовых материалов.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Установлены закономерности изменения геометрии и энергии частиц наноструктурированного графита и композиций на его основе от режимов их механоактивации в энергонапряженных мельницах.

2. Установлена зависимость свойств наноструктурированных материалов и изделий от содержания нанодисперсии и активности частиц в графите и композициях.

3. Предложен механизм структурообразования меди М2, бронзы BrO5Ц5С5 и сплавов системы Al-Si при введении в расплав механоактивированных графитовых материалов, учитывающий влияние активности частиц и содержание примесей в процессе модифицирования.

4. Уточнен механизм модифицирования алюминиевых сплавов комплексными углеродсодержащими модификаторами за счет синтеза высокодисперсных частиц TiC в расплаве.

Практическая ценность работы.

1. Определены технологические режимы наноструктурирования графита и графитосодержащих композиций механоактивацией в планетарных и вибрационных мельницах;

2. Разработаны составы модификаторов, противопригарных покрытий и антифрикционных смазок с улучшенными технологическими свойствами, которые содержат на 25-30 % меньше дефицитных и дорогостоящих компонентов. При этом прочность модифицированной бронзы повышается в 1,5 раза, пригар на чугунных отливках снижается на 70-80 %, расход антифрикционных материалов сокращается в 2,5-3 раза.

3. Разработана программа компьютерного расчета параметров процесса тонкого измельчения, которая позволяет выбрать рациональные режимы наноструктурирования полидисперсных материалов и композиций.

Апробация работы.

Материалы работы докладывались и обсуждались на межрегиональных конференциях «Современные технологии освоения минеральных ресурсов», г. Красноярск (2007 г.); «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы», г. Красноярск (2007-2009 гг.); 8-м и 9-м съездах литейщиков, г. Ростов-на-Дону (2007 г.) и Уфа (2009 г.); «Прогрессивные литейные технологии», г. Москва (2007-2009 гг.); международном конгрессе «Цветные металлы Сибири», г. Красноярск (2009 г.) и др.

Работа выполнялась в рамках инновационного проекта №88 СФУ «Разработка технологии получения лигатур и деформируемых алюминиевых сплавов с несмешивающимися компонентами (Al-Pb-Bi) для организации их серийного производства» (2008 г.); научного проекта «Исследование влияния микролегирования сплавов системы Cu-Ni-Fe и материала литейных форм на структуру и свойства инертных анодов с целью разработки эффективной экологически чи-

стой технологии электролиза алюминия» (2008 г.); государственной бюджетной темы «Исследование кристаллохимического строения и свойств природных графитов в зависимости от параметров их активации в процессах измельчения, обогащения и приготовления графитсодержащих материалов» (2009-2010 г.г.).

Публикации.

Основные результаты, изложенные в диссертации, опубликованы в 15 работах, в том числе 6 – в журналах, рецензируемых ВАК и 3 – в патентах РФ.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, библиографического списка, содержащего 108 источников, и 3 приложений. Диссертация изложена на 150 страницах, включая 29 таблиц и 73 рисунка

Достоверность и обоснованность результатов работы обеспечивается их соответствием экспериментальным данным, подтвержденных производственными испытаниями всех разработанных материалов; результатами проверочных расчетов; сопоставимостью с известными результатами других авторов. Достоверность результатов достигается использованием современного оборудования и сертифицированных средств измерений.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, определены задачи исследований, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе дано краткое описание различных аллотропных форм углерода; описаны состав, структура и свойства графитов. Особое внимание уделено описанию углеродных наноматериалов; приведены их классификация, особенности структуры и свойств, рекомендуемая область применения; описаны способы получения, их достоинства и недостатки.

К наиболее перспективным методам получения углеродных наноматериалов можно отнести механоактивацию и механосинтез. Количество «запасенной» при этом материалом энергии, а, следовательно, активность его частиц в химических и физико-механических связях, зависит от его природы и мощности действующих на него сил. Осуществлять механоактивацию и механосинтез можно на стадии подготовки исходных материалов или при производстве изделий, оптимизируя свойства исходных компонентов и самих изделий, сокращая расход дефицитных материалов или заменяя их более доступными.

Показано, что, изменяя состав и дисперсность исходного сырья или процессы обработки, можно получать графит с разнообразными и заранее заданными свойствами и расширить область применения как природного, так и искусственного графита.

Во второй главе приведены свойства использованного в работе для исследований графита различного кристаллохимического строения месторождений России и Ближнего зарубежья. Для механоактивации исследуемых графита и композиций использовали энергонапряженные мельницы (планетарно-центробежную АГО-2 и вибрационную РВМ-45), которые эффективно эксплуатируются в производственных условиях.

Исходные и активированные графиты и композиции (ГКП - порошковая, ГКГ - гранулированная) оценивали по следующим параметрам частиц:

- геометрические (средний размер, $d_{ср}$; удельная поверхность, $S_{уд}$; форма и микрорельеф поверхности; содержание фракции $<100\text{нм}$);

- энергетические (степень аморфизации кристаллической решетки и насыщенность дефектами кристаллической структуры);

- химические (элементный состав и содержание зольных примесей).

Средний размер частиц оценивали при помощи анализатора «Микросайзер 201А», удельную поверхность – на анализаторе удельной поверхности Gemini 2360, форму и микрорельеф поверхности - на электронных микроскопах «NEOPHOT-32» и «JEOL JSM7001F». Аморфизацию решетки и дефектность структуры оценивали косвенно по интенсивности и ширине характерных пиков на рентгенограммах, снятых на дифрактометрах ДРОН-6 и D8 ADVANCE (Bruker). Элементный состав графита оценивали на VRA-30, фазовый состав зольных примесей – на дифрактометре ДРОН-6.

В третьей главе представлены результаты исследований геометрических и энергетических параметров, подтверждающие эффективность наноструктурирования графита ГЛС-2 и композиций на его основе механоактивацией в мельницах АГО-2 (20 мин) и РВМ-45 (4 ч.), графита ГЛС-2О – механо- и химически активированного по персульфатной технологии (ИЦМиМ СФУ) и графита Г-В, полученного детонационным взрывом (ПИ СФУ).

В табл. 1 приведены геометрические параметры исследуемых материалов.

Таблица 1

Геометрические параметры графитовых материалов

Материал	Удельная поверхность ¹ ($S_{уд}$), м ² /г	Содержание частиц в пробах (N) ² , %			
		< 20 мкм	< 10 мкм	< 5 мкм	< 1 мкм
Графит ГЛС-2	10,4	90	60	35	5
Графит ГЛС-2А	63,9	100	100	90	35
Графит Г-В	300,2	100	90	80	10
Графит ГЛС-2О	21,37	90	65	40	5
Композиция ГКП-2	37,7	100	95	90	30
Композиция ГКГ-2	13,3	97	90	70	15

Примечание:

1. $S_{уд}$ определялась методом БЭТ на приборе Джемини 2360. Образцы просушены продувкой гелием при температуре 150⁰С в течение 1,5 ч.;

2. N определялось лазерным рассевом на анализаторе размера частиц Микросайзер 201, образцы обрабатывались УЗО = 150 W в течение 60 с.

Как видно из табл. 1, наноструктурированный графит ГЛС-2А после механоактивации на 40,5 % представлен частицами размерами < 5 мкм, из которых 5,5 % приходятся на частицы < 1 мкм.

У графита Г-В, полученного взрывным синтезом, частиц размером < 1 мкм всего 11 %; Таких же частиц в ГКП-2 содержится 40 %, и даже гранулированная со связующим ЛСТ композиция ГКГ-2 содержит таких частиц 18 %, (предварительная УЗО частично разбивает агрегаты).

Графиты Г-В и ГЛС-2О в тонкой фракции представлены агрегатами, образующимися в процессе их синтеза (взрывной и химический, соответственно). О том, что агрегаты у этих двух графитов достаточно прочные, даже после обработки проб, свидетельствуют и значения их удельной поверхности.

Активированный графит ГЛС-2А имеет удельную поверхность в 6,5 раз больше, чем исходный ГЛС-2. Удельная поверхность ГЛС-2О увеличивается в 2 раза, т.к. дисперсность его практически такая же, как у ГЛС-2. Композиция ГКП-2 после механоактивации имеет поверхность в 3,5 раза больше, чем у ГЛС-2, а ГКГ-2 всего в 1,3 раза, что объясняется присутствием в ней связующего ЛСТ. Графит Г-В представлен агрегатами, которые, очевидно, имеют очень большую открытую пористость, т.к. его удельная поверхность $300 \text{ м}^2/\text{г}$.

Поскольку лазерный рассев не позволил достаточно объективно оценить содержание фракции $< 0,1 \text{ мкм}$, были проведены электронно-микроскопические исследования материалов на микроскопах «NEOPHOT-32» (увеличение до $4 \cdot 10^3$ раз) и «JEOL JSM7001F» (увеличение до $100 \cdot 10^3$ раз). Форма и размер частиц стандартного и наноструктурированного графита и композиций представлены на рис. 1-3 в качестве частных примеров.

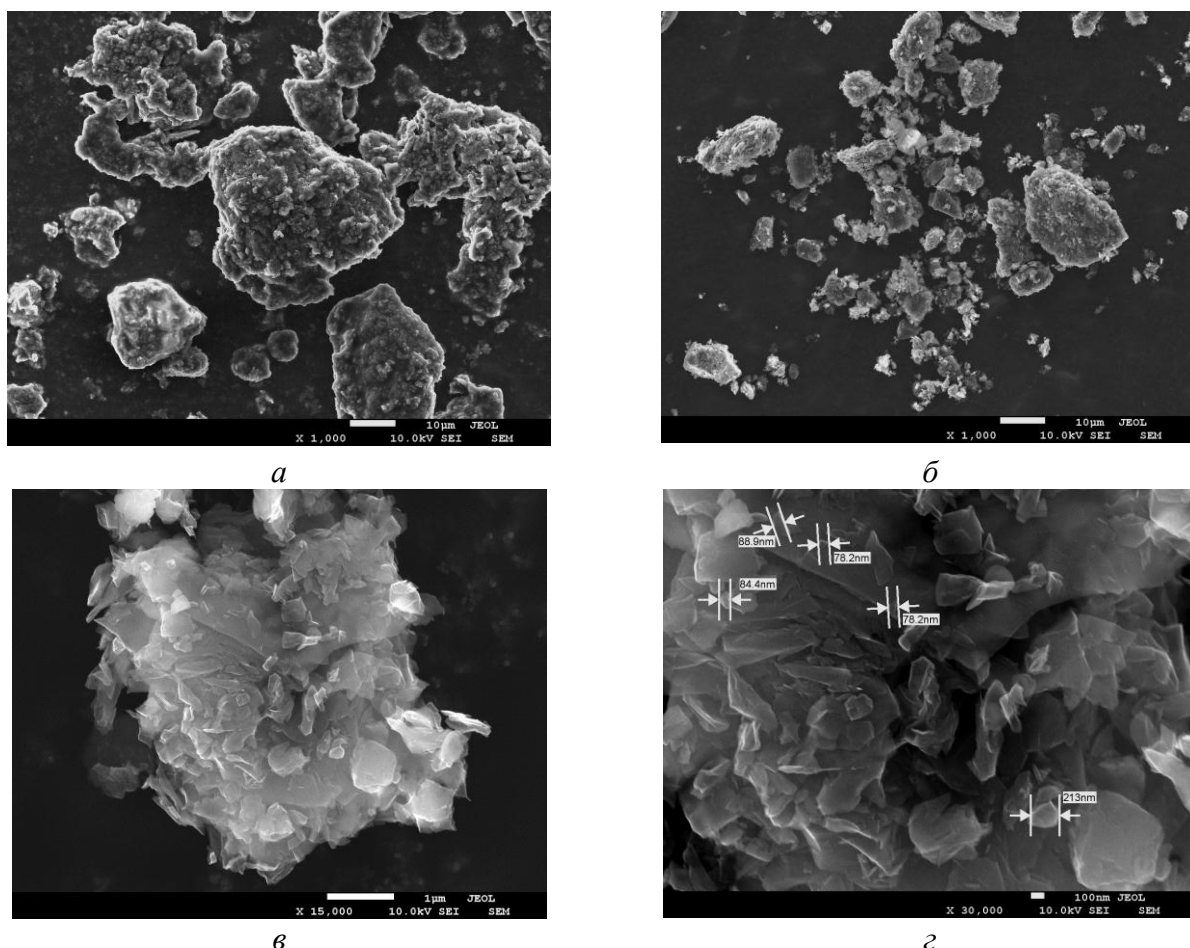


Рис. 1. - Размер и форма частиц природного графита ГЛС-2 при увеличении $\times 1000$ (а) и наноструктурированного графита ГЛС-2А при различном увеличении (б - $\times 1000$, в - $\times 15000$, г - $\times 30000$)

Из представленных фотографий хорошо видно, что при большом увеличении хорошо просматриваются частицы размером как $< 1 \text{ мкм}$, так и $< 100 \text{ нм}$.

С целью определения хотя бы ориентировочного содержания нанодисперсии в наноструктурированных графитах и композициях провели следующие расчеты по микрофотографиям гранулированной композиции ГКГ-2 при увеличениях $3 \cdot 10^3$, $15 \cdot 10^3$, $30 \cdot 10^3$ и $50 \cdot 10^3$ раз (рис. 3).

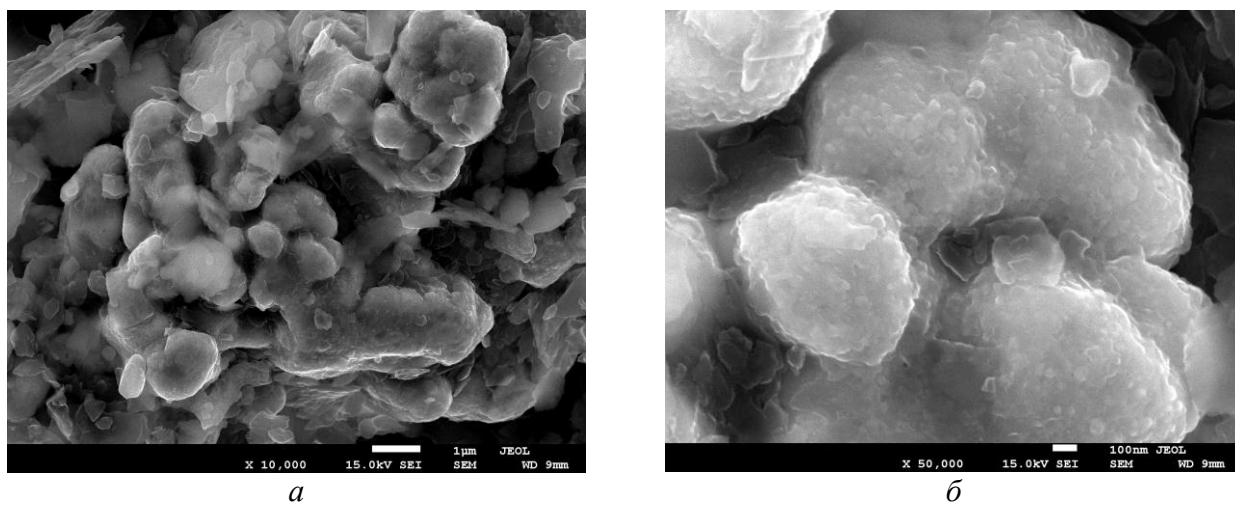


Рис. 2. Композиция ГЛС-2А + Си при различном увеличении (*a* - $\times 10000$, *б* - $\times 50000$)

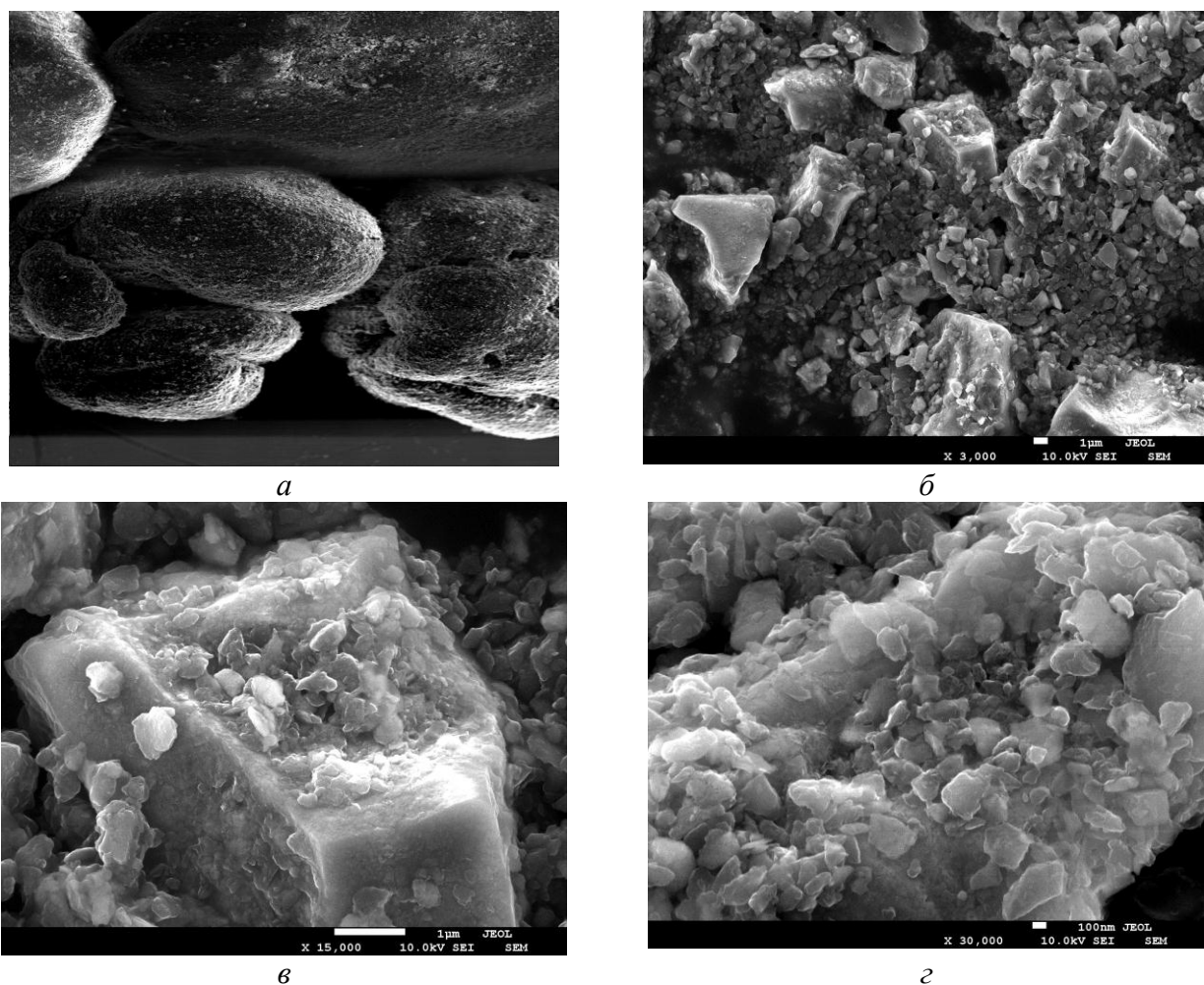


Рис. 3. Размер и форма частиц композиции ГКГ-2 со связующим ЛСТ при различном увеличении (*a* - $\times 500$, *б* - $\times 3000$, *в* - $\times 15000$, *г* - $\times 30000$)

Расчет дисперсности по микрофотографиям при увеличении более $30 \cdot 10^3$ раз, несмотря на то, что он трудоемкий и приблизительный, позволил оценить

ориентировочно долю нанодисперсии в графите после его механоактивации. На площадь фотографии (фрагмент пробы) равную 1067 мкм^2 приходится ориентировочно $130 \cdot 10^3$ частиц размером менее 100 нм , то есть на каждой частице размером 1 мкм^2 располагается $50\text{-}150$ частиц размером менее 100 нм .

Проведенные исследования удельной поверхности и размеров частиц подтверждают эффективность наноструктурирования графита и композиций механоактивацией при рациональных режимах их обработки в энергонапряженных мельницах АГО-2 в течение 20 мин и РВМ-45 в течение 4 ч; что подтверждается значительным (в среднем ориентировочно в 100 раз) увеличением нанодисперсии размером менее 100 нм .

С целью оценки энергетического состояния частиц провели рентгенофазовый анализ исследуемых материалов на установке ДРОН-6. Рентгенограммы графита ГЛС-2 и ГЛС-2А приведены на рис. 4.

Сравнение характеристических пиков 3,34 на рентгенограммах при углах отражения $26,6$ показывает, что степень кристалличности у графита ГЛС-2 достаточно высокая ($I = 4700 \text{ ед.}$), ширина пика незначительна ($l = 3 \text{ мм}$). У графита ГЛС-2А аморфизация кристаллической решетки высокая ($I_{\text{ед}} = 370 \text{ ед.}$), количество микроискажений в кристаллической структуре также значительно, т. к. ширина пика увеличивается ($l = 20 \text{ мм}$). Следовательно, активность частиц графита (энергии Гиббса) у ГЛС-2А становится в 8-10 раз больше.

Графит Г-В практически не имеет определенных параметров пика, т.е. материал представляет собой аморфное вещество и можно полагать, что запас энергии Гиббса у него еще больше, чем у ГЛС-2А, в основном за счет аморфизации его кристаллической решетки.

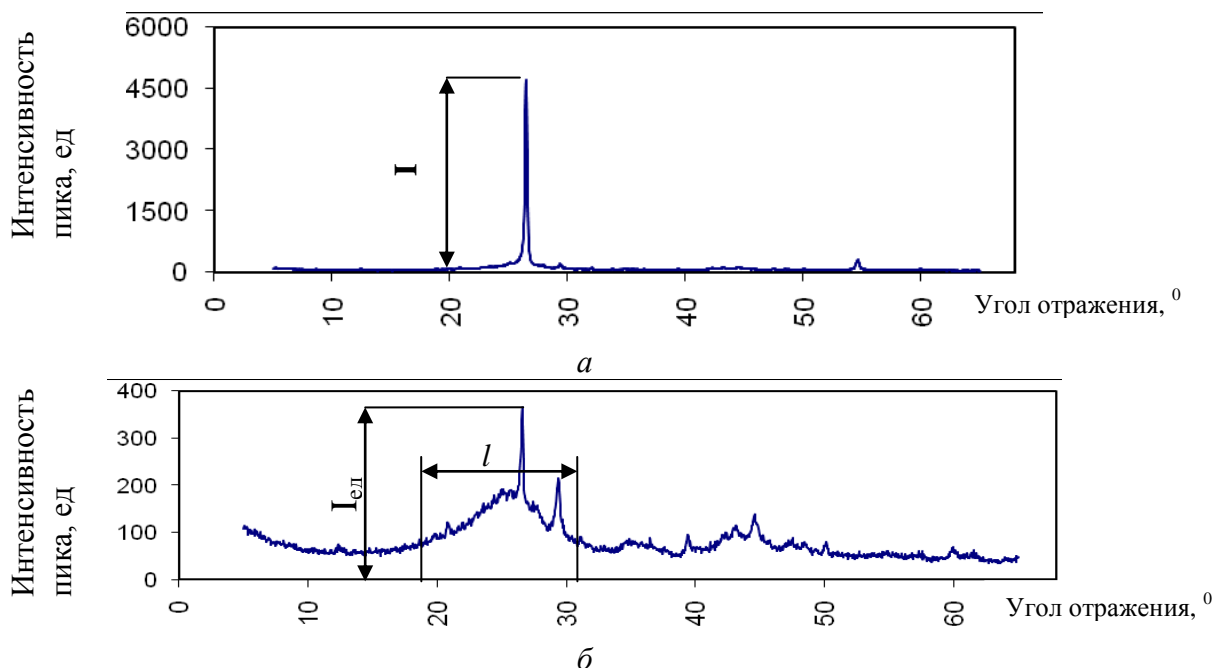


Рис. 4. Рентгенограммы графита (дифрактометр ДРОН-6): а – ГЛС-2; б – ГЛС-2А

С целью более объективной оценки энергетических параметров графита был проведен рентгенофазовый анализ графитов ГЛС-2 и ГЛС-2А на многоцелевом рентгеновском порошковом дифрактометре D8 ADVANCE Theta/Theta фирмы

BRUKER (Германия). Рентгенограммы приведены на рис. 5, а структурные параметры – в табл. 2.

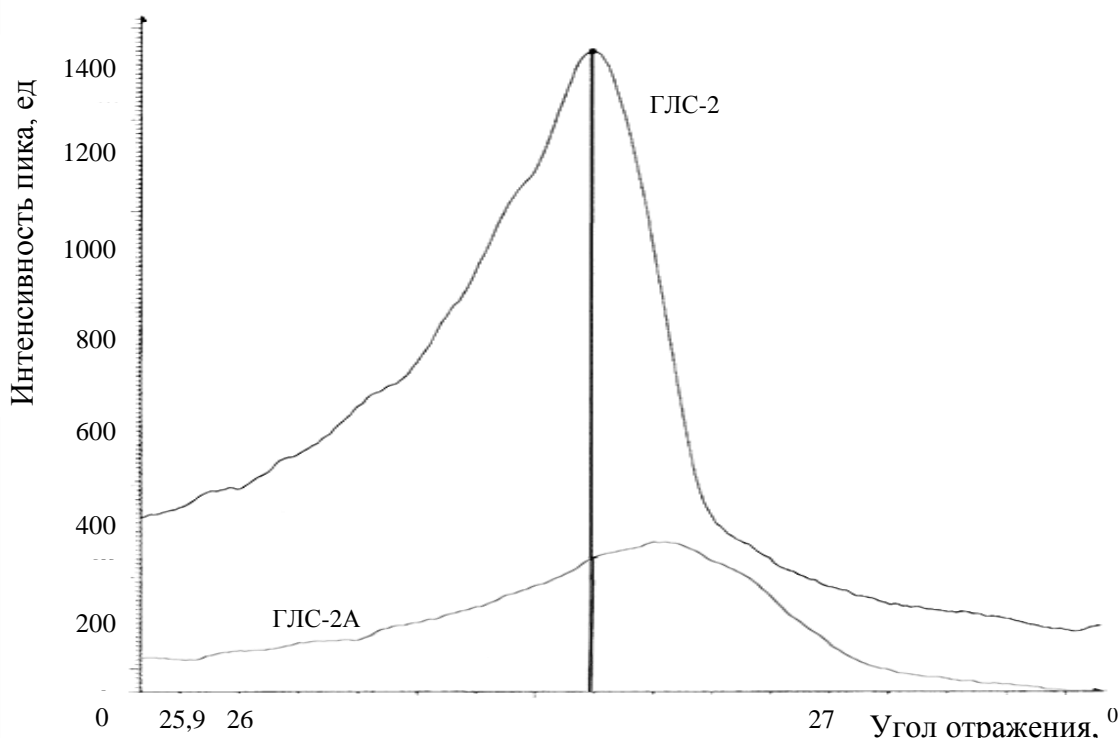


Рис.5. Рентгенограммы графита (дифрактометр D8 ADVANCE Theta/Theta фирмы BRUKER)

Таблица 2

Рентгеноструктурные параметры графита

Графит	Интенсивность; I ед.			Ширина пика, l мм	Параметры кристаллической решетки		
	I _{нач}	I _{кон}	I _к – I _н		a	b	c
ГЛС-2	380	1380	1000	8,5	2,46	2,46	13,4
					гексагональная		
ГЛС-2А	75	330	265	9,5	2,46	2,46	20,1
					гексагональная		

Из сравнения характеристических пиков на рентгенограммах видно, что у графита ГЛС-2А пик сдвигается вправо, интенсивность его значительно снижается, что свидетельствует о глубоких структурных преобразованиях в нем на уровне параметров кристаллической решетки.

Сравнение параметров кристаллической решетки графита ГЛС-2 и ГЛС-2А позволяет сделать заключение, что кроме насыщения структуры графита дефектами ($I_{\text{пика}}$) и аморфизации кристаллической решетки ($I_{\text{пика}}$), увеличивается расстояние в решетке по оси С с 13,4 до 20,1 ед., то есть связь между пластинками в графите ослабевает. Активность таких частиц в последующих физико-химических связях будет значительно выше.

Таким образом, проведенные исследования свойств графита, полученного методом механоактивации, а также механоактивированных порошковой и дополнительно гранулированной графитсодержащих композиций позволяют охарактеризовать их в сравнении:

- графит Г-В (синтез взрывом) является наноматериалом, но наночастицы его соединены в прочные агрегаты, которые не разбиваются ультразвуком и регистрируются как самостоятельные частицы;

- графит ГЛС-2А и композиции ГКП-2 и ГКГ-2 являются наноструктурированными материалами и представлены незначительным количеством частиц размером от 1 до 10 мкм, прочно соединенными с наночастицами;

- графиты ГЛС-2А и Г-В имеют аморфную фазу и микроискажения в структуре, ослабевает связь между слоями в их частицах по оси С, что свидетельствует о значительном накоплении в них энергии Гиббса.

При исследованиях тонкодисперсных материалов, разработках нанотехнологий, их масштабировании и внедрении в производство большие затруднения возникают из-за агрегации частиц, осаждения их в жидких средах, неравномерного распределения в объемах других фаз независимо от их физического состояния. Поэтому для наноструктурированных графитов и композиций склонность частиц к агрегации оценивали по изменению краевого угла смачивания θ , коэффициента трения $K_{тр}$ и седиментации С суспензий на основе спирта, воды и масла, широко применяемых в смесях, красках, смазках и вспомогательных составах и глицерине (взяты в качестве жидкости моделирующей расплав). В табл. 3 приведены параметры подвижности частиц графита в различных жидких средах, анализ которых позволил выявить зависимость подвижности (самостоятельности) частиц в суспензиях в зависимости от режимов активации, типа жидкой среды и концентрации.

С повышением концентрации графита и времени его активации вязкость суспензий увеличивается. Седиментация для ГЛС-2А ($\tau = 20$ мин) через 24 ч для маловязких жидкостей (вода, спирт) повышается в среднем на 20 %, для масла – на 15 %.

Таблица 3

Параметры подвижности частиц графита в жидких средах.

Графит	Жидкая среда										
	этиловый спирт			вода			растительное масло			глицерин	
	θ	С	$K_{тр}$	θ	С	$K_{тр}$	θ	С	$K_{тр}$	θ	$K_{тр}$
ГЛ-1	–	–	–	–	–	–	60	–	–	97	–
Г-В	–	–	–	–	–	–	–	–	0,08	–	–
ГК	–	–	–	–	–	–	80	–	0,1	105	–
ГЛС-2	–	61	0,16	–	66	0,20	75	80	0,07	95	0,30
ГЛС-2А:											
$\tau = 10$ мин	–	76	0,10	–	80	0,13	70	92	0,05	115	0,22
$\tau = 20$ мин	–	80	0,07	–	86	0,10	83	95	0,04	120	0,20
$\tau = 30$ мин	–	88	0,07	–	93	0,10	88	98	0,04	125	0,20

Примечание. θ – краевой угол смачивания, град; С – седиментационная устойчивость через 24 ч (содержание наполнителя в суспензии 40 %), %; $K_{тр}$ – коэффициент трения, ед.

Смачиваемость графита с увеличением времени активации снижается и для масла, и для глицерина, т.к. краевой угол θ увеличивается. Для ГЛС-2А (20 мин) – угол увеличивается в 1,2-1,5 раза. В обратной зависимости отмечается соответственно работа адгезии на границе «графит-жидкость».

Коэффициент трения с увеличением времени активации снижается для ГЛС-2А (20 мин) в 2 раза по сравнению с ГЛС-2 для всех жидкостей.

Полученные результаты хорошо согласуются с известными законами коллоидной химии. С увеличением краевого угла смачивания снижается работа адгезии, а снижение коэффициента трения является подтверждением снижения прочности сцепления на поверхности контакта графитовых частиц и жидкостей, и сдвига графита относительно друг друга за счет расширения кристаллической решетки по оси С (табл. 2). Следовательно, подвижность наноструктурированных частиц ГЛС-2А, т. е. распределяемость их в микрообъемах жидкостей будет в 1,5-2,0 раза легче, чем частиц графита ГЛС-2.

По современным представлениям изменение запаса свободной энергии ΔG вещества под действием механических сил происходит не только за счет увеличения поверхности частиц но и их энергетического состояния, зависящего от количества микроискажений в кристаллической структуре материала и степени аморфизации кристаллической решетки..

Одним из законов, описывающих процесс тонкого измельчения, является закон Риттингера:

$$S = ((K \cdot N \cdot \tau) / (V \cdot \beta \cdot l + V \cdot \sigma)) + S_0,$$

где K – к.п.д. процесса; τ – продолжительность процесса, с.; V – объем материала, см^3 ; N – мощность, Вт; S – общая поверхность измельченного материала, $\text{см}^2/\text{см}^3$; S_0 – общая поверхность материала до измельчения, $\text{см}^2/\text{см}^3$; l – глубина поверхностного аморфизированного слоя материала, см; β – средняя объемная плотность энергии, затрачиваемой на предельные упругие деформации, Дж/см³; σ – свободная энергия единицы поверхности материала, Дж/см².

Величины σ , l , K находят эмпирически, N и β рассчитываются с учетом типа агрегата, исходных и заданных параметров материала.

Вклад каждого вида энергии в процесс механоактивации материала определяется по следующим формулам.

Из уравнения Риттингера следует, что прирост энергии активации:

$$\Delta G_{\text{акт}} = K \cdot N \cdot \tau,$$

где $K=0,007$ для процесса измельчения;

Увеличение поверхностной энергии прямопропорционально приросту поверхности:

$$\Delta G_{\text{пов}} = \sigma \cdot \Delta S,$$

где $\sigma = 1,19 \cdot 10^{-5}$ Дж/см² – свободная энергия единицы поверхности графита; ΔS – прирост поверхности, см².

Тогда энергия деформирования частиц материала:

$$\Delta G_{\text{деф}} = \Delta G_{\text{акт}} - \Delta G_{\text{пов}},$$

где $\Delta G_{\text{акт}}$ – прирост энергии активации материала, Дж; $\Delta G_{\text{пов}}$ – прирост поверхностной энергии, Дж; $\Delta G_{\text{деф}}$ – прирост энергии упругого деформирования, Дж.

На основе известных законов физики тонкого измельчения сыпучих материалов, была разработана программа Aktiv в Delphi 7.0. Пример расчета параметров для ГЛС-2 показан на рис. 6.

Программа «Aktiv» позволяет определить изменение геометрических и энергетических параметров материала в процессе его механоактивации в зависимости от типа и мощности выбранного оборудования, режимов обработки и свойств материала, а также решить обратную задачу, т. е. выбрать оборудование и режимы для конкретного материала и требуемых свойств.

В четвертой главе приведены результаты опробования наноструктурированных графитов и композиций в составах модификаторов для сплавов на основе цветных металлов, противопригарных покрытий для форм и стержней чугунного литья и антифрикционных составов для оборудования и оснастки.

В первой серии опытов изучили влияние углеродсодержащих модификаторов на процессы кристаллизации и структурообразования сплавов системы Al-Mg и Al-Cu. Эти сплавы широко применяются в промышленности, однако их недостатком является склонность к трещинообразованию при литье слитков из-за наличия крупных (в виде сеток) включений Mg_5Al_8 и $CuAl_2$. Эти фазы кристаллизуются вторично в междоузлиях дендритов алюминия, поэтому модифицирование проводилось с целью получения более тонкой структуры дендритов и измельчения интерметаллидных фаз.

Для модифицирования алюминиевых и медных сплавов изготавливали таблетированные прессованием металлографитовые композиты, в которых роль матрицы выполняли алюминиевый и медный порошки.

Применение прессованных модифицирующих лигатур в виде таблеток обусловлено их следующими преимуществами:

- возможность предварительной механоактивации и гомогенизации компонентов для повышения их активности и улучшения смачивания расплавом;
- быстрое распределение и растворение таблеток в расплаве при рабочих температурах;
- высокая степень усвоения исходных компонентов в процессе синтеза инициаторов кристаллизации частиц - более тугоплавких соединений.

Исходя из известной зависимости устойчивости зародышей от критического радиуса и каталитического влияния поверхности твердой частицы модификатора, как дополнительного центра кристаллизации, в составе металлографитовых модификаторов использовали наноструктурированные графиты аморфного типа Г-В и ГЛС-2А, так как они представлены значительным содержанием нанодисперсии с размером частиц менее 100 нм.

Провели оценку модифицирующей способности комплексных углеродсодержащих лигатур с двумя зародышеобразующими фазами Al_3Ti и TiC при модифицировании сплавов алюминия с магнием и медью (рис. 7-8., табл. 4).

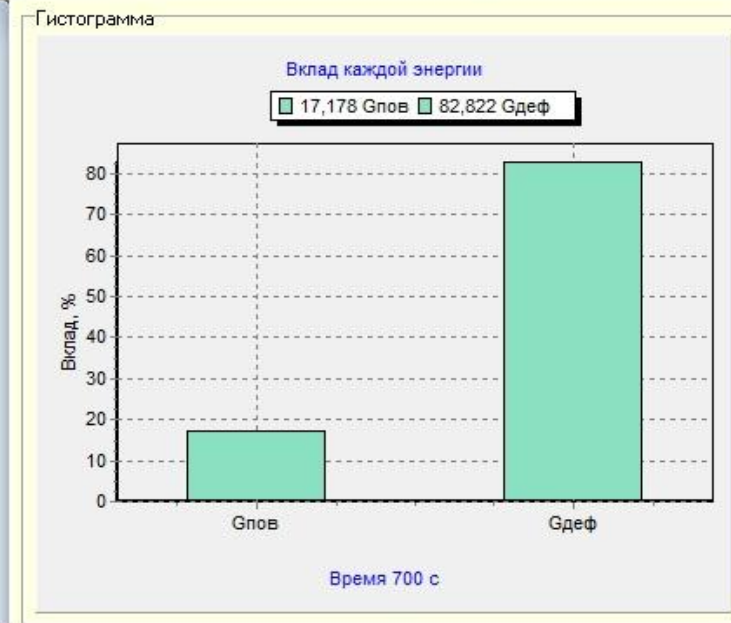
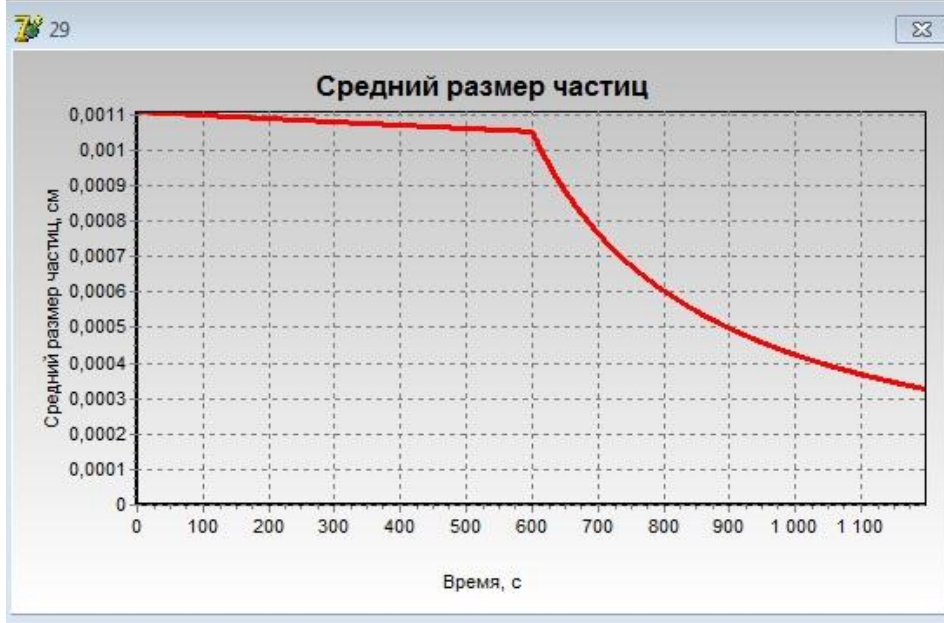


Рис. 6. Параметры механоактивации ГЛС-2 для АГО-2 по программе «Aktiv»

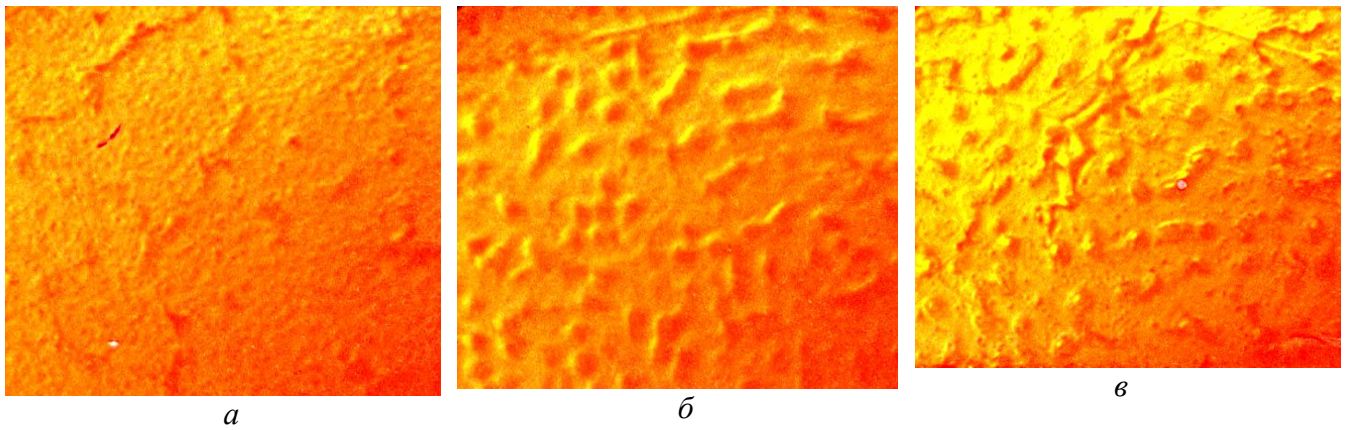


Рис. 7. Микроструктура сплава алюминия с 10% магния (x100)
a - исходный сплав (без модифицирования); *б* - сплав, модифицированный лигатурой Al-Ti-C; *в* - сплав, модифицированный лигатурой Al-Ti-C-Sr.

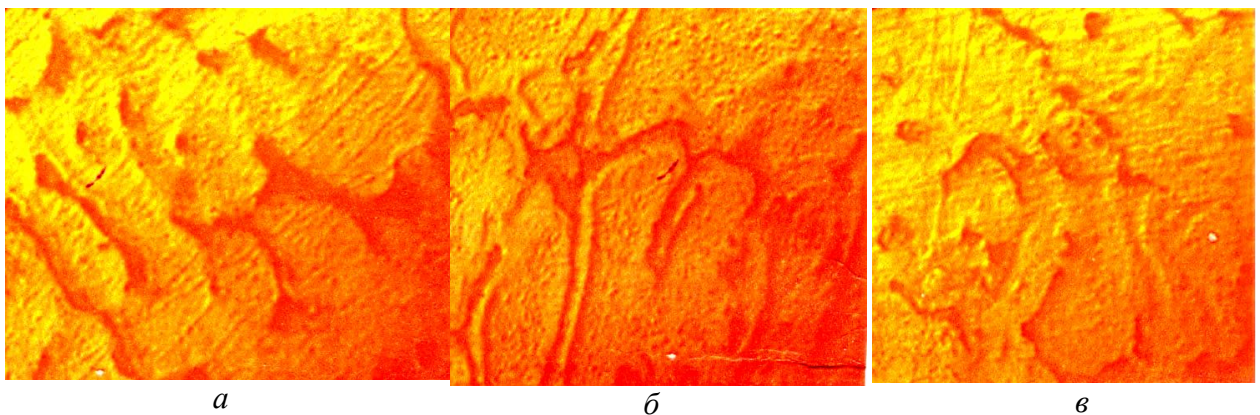


Рис. 8. Микроструктура сплава алюминия с 6% Cu (x100)
a - исходный сплав (без модифицирования); *б* - сплав, модифицированный лигатурой Al-Ti-C; *в* - сплав, модифицированный лигатурой Al-Ti-C-Sr.

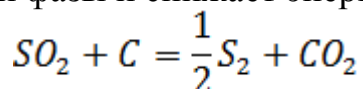
При введении промышленных модифицирующих лигатур Al-3Ti-0,3C в алюминиевый расплав происходит увеличение числа центров кристаллизации за счет высокодисперсных частиц TiC, синтезируемых в расплаве, что способствует измельчению структуры. Однако, модифицирующим частицам TiC свойственна некоторая потенциальная неустойчивость из-за несмачивания расплавом алюминия до 1000⁰C, что увеличивает межфазную поверхностную энергию и затрудняет процесс кристаллизации на частице TiC. Достаточно крупные интерметаллиды алюминидов титана частично растворяются в расплаве, а частично становятся центрами кристаллизации, образуя кристаллы игольчатой морфологии. Повышение устойчивости зародышеобразующей частицы TiC и подавление развития игольчатых и пластинчатых кристаллов, придавая им округлые формы, можно достичь применением комплексного модификатора системы Al-Ti-C-Sr. Введение в расплав небольшого (0,001-0,1%) количества стронция снижает межфазное натяжение на границе расплав-частица, что уменьшает энергетический барьер процесса зарождения центров кристаллизации. В результате происходит измельчение β (Mg₅Al₈) фазы в алюминиево-магниевом сплаве и фазы θ (CuAl₂) в сплаве алюминия с медью, что приводит к существенному улучшению механических свойств сплавов (табл. 4).

Промышленную лигатуру системы Cu-Ti-C применили также для модифицирования технической меди марки М2. Образующиеся в этой системе частицы TiC могут служить центрами кристаллизации, однако они не смачиваются расплавом меди.

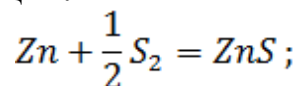
Предложено использовать комплексный модификатор системы Cu-Ti-C-Cr. Хром, являясь поверхностно-активным элементом по отношению к меди, снижает межфазную энергию на границе TiC-расплав меди и улучшает смачивание. В этом случае частица TiC становится зародышем кристаллизации и способствует измельчению зеренной структуры меди. Модифицирование комплексным модификатором повышает механические свойства технической меди. Временное сопротивление разрыву технической меди М2 возросло со 150 до 200 МПа, при сохранении достаточно высокой пластичности.

При использовании для модифицирования наноструктурированного графита ГЛС-2А учли, что в составе нерудных минералов в графите ГЛС-2 Курейского месторождения содержится сульфат железа (FeSO₄). Участие этого соединения повысит эффект модифицирования расплавов на основе алюминия и меди. При вводе механоактивированного графита в расплав происходит термическая диссоциация сульфатов с образованием SO₂.

Аморфный графит вследствие высокой дисперсности и разупорядоченности строения имеет большое количество поверхностных и точечных дефектов, что облегчает зарождение новой фазы и снижает энергию активации реакции:



Исходя из сравнения химического сродства компонентов бронзы БрО5Ц5С5 к сере в интервале температур 900-1000⁰С, наиболее вероятно образование сульфидов цинка по реакции:

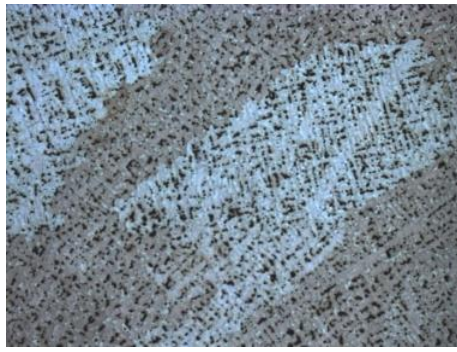


Твердые включения сульфидов цинка могут служить потенциальными центрами кристаллизации оловянных бронз и измельчать их структуру.

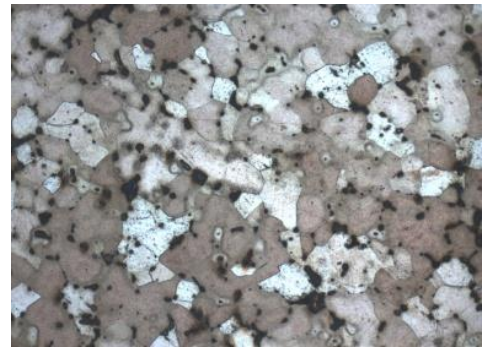
Образование серы в расплаве на основе алюминия также следует считать положительным явлением, так как считается, что сера может быть использована для модифицирования доэвтектических и заэвтектических сплавов системы Al-Si.

Модифицирование бронзы БрО5Ц5С5 производили двумя способами: непосредственно в тигле под зеркало расплава с различной выдержкой перед разливкой в разовые жидкостекольные формы и комплексно, то есть в расплав по той же технологии вводили таблетированный модификатор и окрашивали форму краской, содержащей тот же графит. Результаты исследования структуры бронзы приведены на рис. 9 и в табл. 4.

Меньший размер графитовых частиц, большая удельная поверхность, обломочная форма частиц, а также обрыв связей в процессе механоактивации приводит к тому, что после модифицирования размер зерна бронзы снизился с 1,24 до 0,42 мм и размер дендритной ячейки с 27 до 20 мкм.



a



б

Рис. 9. Структура отливок из бронзы BrO5Ц5С5 (*a* – не модифицированный, $\times 50$; *б* – комплексное модифицирование с ГЛС-2А, $\times 200$)

Таблица 4

Химический состав и механические свойства цветных сплавов

Сплав	Состав модификатора	Механические свойства		
		σ_B , МПа	δ , %	
Al-Mg (10 % Mg, остальное Al)	Без модифицирования	145	3,7	
	Al-3Ti-0,3C (3 % от массы сплава)	198	4,5	
	Al-3Ti-C-Sr (3 % от массы сплава)	240	6,3	
Al-Cu (6 % Cu, остальное Al)	Без модифицирования	152	8,2	
	Al-3Ti-0,3C (3 % от массы сплава)	200	9,16	
	Al-3Ti-C-Sr (3 % от массы сплава)	215	10,6	
BrO5Ц5С5			Характеристики структуры	
			размер зерна, мм	размер дендритной ячейки, мкм
	Без модифицирования		1,242	27,05
	ГЛС-2А – в расплав (0,2%)		0,421	21,67
	ГК – в расплав (0,2%)		0,531	27,42
	ГЛ-1О – в расплав (0,2%)		0,675	20,26
	ГЛС-2А	комплексно: в расплав (0,2%) + графитовая краска	0,061	0
	ГЛ-1А		0,068	0
ГЛС-2О	0,501		20,26	

Комплексное модифицирование металлографитовыми модификаторами бронзы и красками в форме позволило получить однородную ультрамелкозернистую структуру и измельчить дендритную ячейку (зерно менее 0,06 мм) при использовании и в таблетках, и в красках наноструктурированных графитов как ГЛС-2А, так и ГЛ-1А, независимо от их кристаллохимического строения.

Комплексное модифицирование алюминиевых и медных сплавов углеродсодержащими лигатурами наряду с измельчением структурных составляющих и повышением механических свойств будет способствовать улучшению

технологических свойств сплавов, в частности, снижению трещинообразования при литье слитков и улучшению способности к пластической деформации.

Разработанные составы модификаторов (патент РФ №2371493 от 27.10.2009) были опробованы для модифицирования слитков на ремонтно-механическом заводе «Енисей». Было изготовлено 42 кг таблетированных композитов с различными типами наноструктурированных графитов и изготовлено 450 мелких слитков из БрО5Ц5С5. Испытаниями подтверждены результаты исследований и установлено, что максимальное измельчение зерна и дендритной ячейки обеспечивает ГЛС-2А при комплексном модифицировании.

С целью повышения технологических и эксплуатационных свойств противопригарных покрытий, а также сокращения расхода в них сухих компонентов за счет повышения тиксотропных свойств красочных суспензий при быстрой растворимости компонентов в жидких средах, разработали порошковые (ГКП-1, 2) и гранулированные (ГКГ-1, 2) наноструктурированные графитсодержащие композиции.

Грануляцию проводили в дополнительной специальной виброкамере во влажной среде с комплексом специальных добавок, что позволило получить прочные, равноразмерные гранулы. Подбор добавок для грануляции был обусловлен необходимостью получения быстрорастворимых в воде гранул.

На рис. 10 и 11 приведены свойства покрытий при различных сроках хранения в сухом состоянии.

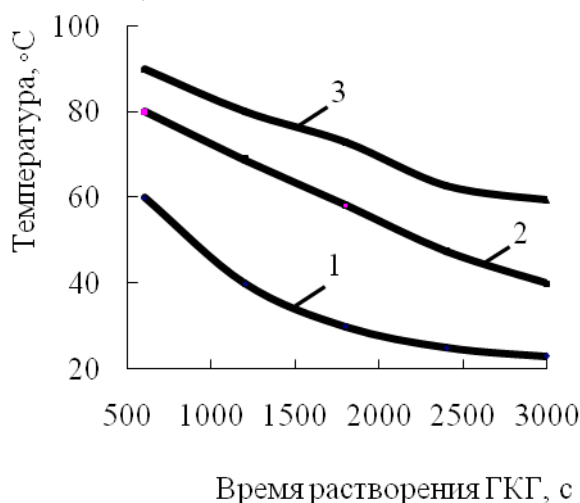


Рис. 10. Растворимость наноструктурированного и гранулированного покрытия. Срок хранения: 1 – месяц; 2 – 12 месяцев; 3 – 24 месяца

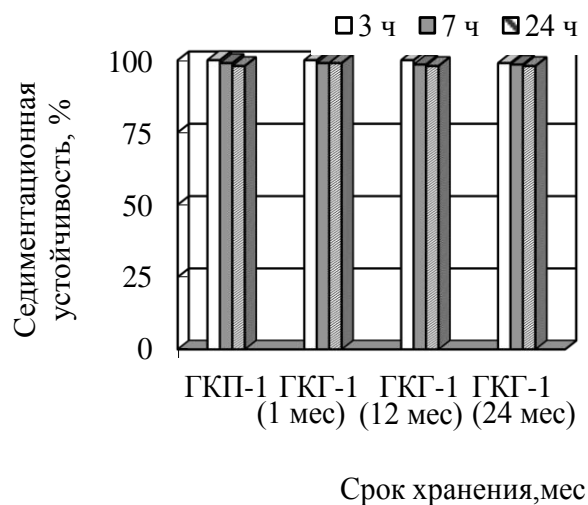


Рис. 11. Тиксотропные свойства покрытий

Покрытия, полученные растворением с различной температурой подогрева воды, имеют и различную скорость растворения в зависимости от срока хранения их в порошковом (ГКП) или гранулированном (ГКГ) состоянии. После месячного хранения (рис. 10, кривая 1) они растворяются при температуре 30-40 °С в течение 20-30 мин. Чтобы растворить за такое же время гранулы через год и более длительный срок хранения необходимо воду подогреть до 60-80 °С, в противном случае время приготовления краски увеличивается до 1 часа и

более. Для реализации такой технологии на предприятиях рекомендуется (при длительном хранении сухих композиций) предварительное замачивание или более длительное перемешивание, чтобы исключить энергозатраты на подогрев воды.

В литейном цехе ОАО «Ремонтно-механический завод ОАО «РМЗ «Енисей» проведены производственные испытания водных и быстросохнущих противопопригарных покрытий на основе порошковых ГКП-1, ГКП-2 и гранулированных ГКГ-1, ГКГ-2 композиций (патент РФ №2368450 от 27.09.2009). Композиции ГКП-1, ГКГ-1 (основа - пылевидный кварц КП-1) предназначены для мелкого чугунного литья; ГКП-2 и ГКГ-2 (основа - скрытокристаллический графит ГЛС-2) - для среднего и крупного чугунного литья.

Номенклатура опытных отливок представлена в таблице 5.

Таблица 5

Результаты опытно-промышленных испытаний противопопригарных покрытий для чугуна марки СЧ20

№ п/п	Наименование отливки	Сплав	Масса отливки, кг	Кол-во окрашенных стержней, шт	Кол-во окрашенных форм, шт
1	Корпус	СЧ 20	16	84	28
2	Рычаг конусный		2,5	120	120
3	Рычаг		3,0		63
Итого, шт				204	211

В ходе производственных испытаний подтверждено, что покрытия, полученные растворением гранулированных композиций с различной температурой подогрева воды, имеют и различную скорость растворения в зависимости от срока хранения. Рабочие свойства готовой краски значительно выше за счет высокой седиментационной устойчивости и кроющей способности.

Результаты выбивки и очистки отливок следующие:

- шероховатость поверхности отливок снижается с R_z40 до R_z20 и уменьшаются затраты на механическую обработку;
- на 20-30% снижается расход сухих компонентов на 1 тонну краски;
- время приготовления краски сокращается в 3 раза, так как исключаются из технологической линии бегуны и перемешивание в краскомешалке.

В литейных цехах для оборудования и оснастки используется значительная номенклатура антифрикционных СОЖ и смазок на основе кристаллического графита и присадок. Кроме того, используются разделительные антифрикционные составы для форм и универсальной литейной оснастки.

Были разработаны антифрикционные составы для литейного производства на основе наноструктурированных графитов и графитсодержащих композиций со специальными присадками для различных условий эксплуатации (нагрузка, температура и т. д.). Свойства разработанных смазок и СОЖ приведены в табл 6. Цифры в названии смазок (50, 400 и 1000) обозначают максимальную температуру, при которой они могут быть использованы в узлах трения. Плотность и вязкость смазок выдерживалась такой же, как у смазок-аналогов, при этом прочность сцепления слоя смазки СИГРАС-50 увеличива-

лась в 1,7 раза, СИГРАС-1000 – 1,2 раза, у СИГРАС-400 прочность не определялась, так как данная смазка готовится на основе индустриального масла. Седиментационная устойчивость для всех разработанных смазок через 3 и 24 ч значительно выше, чем у аналогов за счет повышения структурной вязкости смазок и СОЖ. Предприятие ООО НПФ «Сибирский графит» использовало смазку «СИГРАС-400» в подшипниковых узлах мельницы-активатора РВМ-45 в течение 5 месяцев. В результате испытаний выявлено, что в течение 30 дней работы активатора шумов и газовыделений не наблюдается; срок действия смазки увеличивается в 2,5 раза при высокой устойчивости к расслоению (через 24 час – 0% осадка).

Таблица 6

Свойства универсальных антифрикционных графитовых составов

Свойства смазок	Тип смазки						
	Сиграс-50	A1	Сиграс-400	A2	Сиграс-1000	A3	
Плотность, кг/м ³	820	820	1150	1000	1250	1100	
Вязкость, с (по ВЗ-4)	12	11	22	25	15	15	
Седиментационная устойчивость, %							
	через 3 ч	79	30	85	60	95	80
	через 24 ч	65	10	70	45	75	20
Время полного истирания	270 с	5 с	10 сут	5 сут	-	-	

Примечание: A1 – смазка аналог РС-6; A2 – смазка аналог G-40; A3 – смазка аналог Графитол В-31 (СОЖ).

Таким образом, в результате проведенных испытаний разработаны наноструктурированные механоактивацией графитсодержащие композиции и изделия на их основе, которые положительно прошли производственные испытания.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Установлено, что у наноструктурированных графита ГЛС-2А и противопригарных композиций на его основе ГКП и ГКГ фракционный состав представлен на 100% частицами размером менее 5 мкм, из них 50% частиц размером от 1 мкм до 0,2 мкм. На каждой частице размером 1 мкм² располагается 50-150 частиц размером менее 100 нм. Удельная поверхность в сравнении с исходным ГЛС-2 увеличивается в 3,5-6,5 раз.

2. Активность частиц графита ГЛС-2А и композиций повышается по сравнению с ГЛС-2 в 8-10 раз: аморфизация кристаллической решетки увеличивается в 5-8 раз, при этом решетка по оси С раздвигается в 1,5 раза; количество микроискажений в структуре увеличивается в 7 раз.

3. Подвижность частиц наноструктурированного графита ГЛС-2А в жидких средах разной плотности и вязкости значительно выше, чем у ГЛС-2 за счет наношероховатости поверхности частиц, обеспечивающей снижение поверхности контакта и капиллярного всасывания:

- краевой угол смачивания увеличивается в 1,2-1,5 раза и соответственно уменьшается работа адгезии;

- устойчивость к расслоению суспензий через 24 часа покоя повышается на 15-25 %;

- коэффициент трения в паре «сталь-сталь» с суспензиями снижается в 2 раза.

4. Разработана программа для выбора режимов тонкого измельчения с целью активации и наноструктурирования графита и композиций на его основе, учитывающая параметры оборудования, свойства исходного и требуемый уровень свойств получаемого материала.

5. Предел прочности образцов из сплава Al-10%Mg в результате модифицирования комплексной лигатурой системы Al-Ti-C-Cr, повышается со 145 до 240 МПа, т.е. в 1,7 раза.

6. Установлено, что модифицирование наноструктурированным модификатором Cu75%+ГЛС-2А25% измельчает зерно и повышает механические свойства технической литой меди М2: временное сопротивление разрыву возросло со 150 до 200 Мпа, при сохранении достаточно высокой пластичности.

7. Установлено, что окисленный графит ГЛС-2О измельчает дендритные ячейки на 30-40 % больше, чем стандартный графит ГЛС-2; наибольший эффект модифицирования BrO5Ц5С5 достигается при использовании в составе модификатора наноструктурированного графита ГЛС-2А: размер зерна измельчается с 1,24 до 0,42 мм, размер дендритной ячейки – с 27 до 20 мкм.

8. Установлено, что противопригарные покрытия из водорастворимых порошковых (ГКП) и гранулированных (ГКГ) композиций на основе графита ГЛС-2А имеют седиментационную устойчивость на 20 %, и прочность в 6-8 раз выше, чем покрытия ГБ; обеспечивают снижение пригара на 60-70 %, шероховатости с R_z40 до R_z20; на 20-30 % снижается расход сухих компонентов и в 3 раза - время приготовления красок.

9. Разработана технология комплексного модифицирования бронзы BrO5Ц5С5 наноструктурированными графитами ГЛС-2А и ГЛ-1А (0,2% от массы сплава) в ковше и красками на тех же графитах в форме, которая позволяет измельчить зерно до 0,05-0,1 мм и дендритную ячейку до 0-0,05 мкм.

10. Разработаны антифрикционные универсальные смазки «Сиграс 50, 400, 1000» для литейного оборудования и оснастки, которые имеют K_{тр} в 2 раза меньше и продолжительность действия в 1,5 раза дольше, чем у аналогов.

11. Опытно-промышленные испытания разработанных материалов и технологий с положительными заключениями подтверждены актами.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО РАБОТЕ

1. Бабкин В.Г., Безруких А.И., Мамина Л.И. Комплексные углеродсодержащие лигатуры для модифицирования алюминиевых сплавов // Литейщик России. – №8. – 2009.

2. Бабкин В.Г., Безруких А.И., Мамина Л.И. Разработка и исследование комплексных модификаторов для алюминиевых и медных сплавов // Цветные металлы Сибири – 2009: сб. докладов первого международного конгресса. /под общ. Ред. П. В. Полякова; - ООО «Версо», Красноярск, 2009. – С.684-688.

3. Баранов В. Н., Гильманшина Т.Р., Безруких А.И. и др. Исследование влияния различных способов наномодифицирования на структуру и свойства бронзы // Литейщик России. – №10. – 2009.
4. Новожинов В.И., Мамина Л. И., Безруких А. И. и др. Механоактивированные графиты для огнеупорных изделий // Вестник университетского комплекса: Сб. научн. Трудов / Под общей ред. Н.В. Василенко. – Вып.6(20). – Красноярск: ВСФ РГУИТП, НИИ СУВПТ. – 2005. – С.24-29
5. Мамина Л.И., Лесив Е.М., Безруких А.И. Механоактивация каолиновых и бентонитовых глин для литейного производства // Международный научно-технический журнал «Литейное производство». – Москва, №9, 2007. – С.14-16.
6. Безруких А. И., Чупров И. В., Галютин С. С. Разработка технологий улучшения качества природного скрытокристаллического графита месторождений Красноярского края // Молодежь и наука: начало XXI века: Сб. материалов V Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: в 7 ч. Ч. 7 / сост. Сувейзда В. В., Кручинина Е. В., Рукосуева Е. В. – МИОЦ ФГОУ ВПО «СФУ». – Красноярск, 2009. – с. 255-257
7. Баранов В.Н., Бурцев А.В., Безруких А. И. Новые графитсодержащие огнеупорные изделия для цветной металлургии // Совершенствование технологий производства цветных металлов: Сборник материалов Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых / Сост.: Сувейзда В.В.; ГОУ ВПО «ГУЦМиЗ». – Красноярск, 2005. – С.169-171
8. Мамина Л.И., Бабкин В.Г., Безруких А.И. и др. Исследование зависимости свойств литейных графитов от режимов механоактивации // Литейщик России. – Москва. – №10. – 2007. – С.26-31.
9. Баранов В.Н., Безруких А.И., Новожинов В. И. и др. Порошковые и гранулированные графитсодержащие наноконпозиции для противопопригарных покрытий // Литейное производство. – 2008. – № 1. – С.12-14.
10. Гильманшина Т.Р., Мамина Л.И., Безруких А.И. и др. Разработка технологии получения новых марок литейного скрытокристаллического графита // Официальный журнал Российской ассоциации литейщиков «Литейщик России». – Москва, №11, 2007. – С.43-47.
11. Безруких А.И., Баранов В. Н., Мамина Л.И., Бабкин В.Г. и др. Комплексное модифицирование оловянных бронз углеродными наноконпозициями // Труды девятого съезда литейщиков России – Уфа, 2009. – С124-126.
12. Мамина Л.И., Безруких А.И., Королева Г.А. и др. Перспективные способы подготовки минеральных связующих, противопопригарных материалов и составов для литейного производства // Труды восьмого съезда литейщиков России. – т. II. – Ростов-на-Дону, 2007. – С249-253.
13. Способ получения скрытокристаллического расширенного графита. Патент на изобретение № 2372283, кл. С 01 В 31/04, опубл. 10.11.2009.
14. Способ модифицирования медных сплавов. Патент на изобретение № 2371493, кл. С 22 С 1/02, опубл. 27.10.2009.
15. Противопопригарное покрытие для литейных форм и стержней. Патент на изобретение № 2368450, кл. В 22 С 3/00, 27.09.2009.