

На правах рукописи



Лыткина Светлана Игоревна

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТИВОПРИГАРНЫХ  
ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЧУГУННОГО ЛИТЬЯ НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИ  
И МЕХАНОХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ ГРАФИТОВ**

05.16.04 – Литейное производство

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Красноярск – 2013

Работа выполнена в ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет»

**Научные руководители:**

Доктор технических наук, профессор Мамина Людмила Ивановна;

Доктор технических наук, доцент Беляев Сергей Владимирович

**Официальные оппоненты:**

– Крушенко Генрих Гаврилович, доктор технических наук, профессор, Институт вычислительного моделирования СО РАН, главный научный сотрудник

– Никитин Владимир Иванович, доктор технических наук, профессор ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет», кафедры «Литейные и высокоэффективные технологии», заведующий кафедрой

**Ведущая организация:** ФБГОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет», г. Новокузнецк

Защита состоится 27 декабря 2013 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.099.10 на базе ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет» по адресу 660025, г. Красноярск, пр. «Красноярский рабочий», д. 95, ауд. 212.

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

Автореферат разослан 27 ноября 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Татьяна Ренатовна Гильманшина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ\*

**Актуальность работы.** Повышение качества отливок является актуальной задачей на всех этапах развития литейного производства. В настоящее время более 80 % отливок получают из чугуна методом литья в разовые формы, в которых большая доля дефектов поверхности приходится на пригар. Пригар ухудшает товарный вид отливки, повышает затраты на их механическую обработку и удлиняет цикл производства отливок за счет увеличения длительности очистных операций. Все это приводит к удорожанию литых изделий. Наиболее доступным и распространенным способом предотвращения пригара является применение противопригарных покрытий, значительная часть которых в российские литейные цеха поставляется из-за рубежа, что не учитывает такие особенности отечественных литейных технологий, как составы формовочных и стержневых смесей, режимы литья, химический состав сплавов и т.д.

В настоящее время в России возникла необходимость создания технологий противопригарных покрытий из отечественных материалов. Значимость работы состоит также в том, что практически все запасы российского скрытокристаллического графита, являющегося одним из наиболее распространенных наполнителей покрытий различного назначения, сосредоточены в Красноярском крае. В то же время отсутствуют научно обоснованные технологии его использования для изготовления противопригарных покрытий. Поэтому в рамках данной работы были проведены исследования и предложены новые технологии изготовления противопригарных покрытий, основывающиеся на процессах окисления и активации природного графита и позволяющие получать отливки геометрической точности, надлежащей чистотой поверхности.

Актуальность работы подтверждается результатом диссертационных исследований, которые выполнялись в рамках проекта Т-2 «Теоретические основы отдельных и комплексных методов активации углеродсодержащих материалов различного кристаллохимического строения» в период 2011–2013 гг. по заданию Минобрнауки РФ. Результаты исследований и их значение для Красноярского края отмечены на региональном конкурсе молодежных инновационных научно-исследовательских проектов, проводимых ОАО АКБ «Международный финансовый клуб» в 2012 г.

**Цель и задачи исследований.** Повышение качества чугунных отливок за счет применения противопригарных покрытий на основе активированных скрытокристаллических графитов красноярских месторождений (ГКМ).

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

---

\* Диссертация выполнена при научной консультации канд. техн. наук, доц. Т.Р. Гильманшиной

– анализ влияния процессов химической и механохимической активации ГКМ на формирование их физико-химических свойств для применения в качестве наполнителя противопопригарных покрытий;

– разработка методик проведения исследований и программного обеспечения для определения поверхностных явлений на границе «твердое – жидкое»;

– проведение комплексных исследований смачиваемости химически и механохимически активированных ГКМ расплавленным металлом и известными жидкими композициями, входящими в состав противопопригарного покрытия;

– разработка комплекса технических и технологических решений для создания противопопригарных покрытий на основе химически и механохимически активированных ГКМ, обеспечивающих получение чугунных отливок с требуемой чистотой поверхности.

#### **Научная новизна полученных результатов:**

– получены новые научные знания о влиянии режимов химической и механохимической активации ГКМ на формирование их физико-химических свойств для последующего использования в качестве наполнителя противопопригарных покрытий;

– установлено, что использование химически активированного ГКМ за счет применения их последующей механохимической обработки в энергонапряженных мельницах исключает образование в поверхностном слое покрытия легкоплавких фаз, что способствует несмачиванию покрытия расплавом чугуна и существенно снижает образование пригара на отливках;

– исследованы закономерности смачивания ГКМ растворами связующих и расплавом чугуна, а также влияние на этот процесс физико-химического взаимодействия на поверхности раздела фаз;

– впервые установлено повышение эффективности процесса активации ГКМ за счет совмещения окисления сульфида железа и образования водорастворимых сульфатов железа, кальция и магния с последующей обработкой в энергонапряженных мельницах.

#### **Практическая значимость работы:**

– разработано методологическое и программное обеспечение (программа «AppSV», регистрационное свидетельство № 2012617194) оценки смачиваемости графита для создания противопопригарных покрытий в зависимости от свойств жидкой композиции;

– разработана технология обработки ГКМ для их использования в качестве наполнителя противопопригарных покрытий;

– разработаны технологии получения противопопригарных покрытий с применением активированных ГКМ, который обладает повышенными эксплуатационными свойствами, а именно: седиментационная устойчивость противопопригарных красок в 1,5–2 раза выше, чем у стандартной графито-

бентонитовой краски, прочность покрытия – в 6–8 раз больше, а расход сухих компонентов снижен на 30–40 %;

– полученные в работе научные результаты исследований прошли промышленную апробацию и внедрены в учебный процесс студентов многоуровневой подготовки направления металлургия, профиль «Литейное производство черных и цветных металлов», а также аспирантов по специальности 05.16.04 «Литейное производство».

**Методология и методы исследования.** При выполнении диссертационных исследований и использованы современные методы и методики исследования физико-механических свойств природных и активированных литейных графитов и противопопригарных покрытий на современном оборудовании.

**Положения, выносимые на защиту:**

– выявлен механизм формирования физико-химических свойств ГКМ и получено экспериментальное подтверждение, которое состоит в том, что механическая обработка химически активированных ГКМ в энергонапряженных мельницах исключает образование в поверхностном слое покрытия легкоплавких фаз, что обеспечивает несмачиваемость покрытия расплавом чугуна и существенно снижает образование пригара на отливках;

– установлены особенности процесса активации ГКМ за счет совмещения окисления сульфида железа и образования водорастворимых сульфатов железа, кальция и магния с последующей обработкой в энергонапряженных мельницах;

– разработано методологическое и программное обеспечение оценки смачиваемости графита для создания противопопригарных покрытий при взаимодействии с жидкой фазой;

– разработаны технологии подготовки ГКМ и получения противопопригарных покрытий, обладающие повышенными технологическими и эксплуатационными свойствами.

**Личный вклад автора** заключается в планировании экспериментов, выборе методики, их выполнении в лабораторных условиях ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет» и проведении опытно-промышленных испытаний в производственных условиях ОАО «Сибирский инструментально-ремонтный завод» и ОАО «Ремонтно-механический завод» (г. Красноярск), в разработке параметров расчета характеристик смачиваемости материалов различными жидкостями, обобщении и научном обосновании результатов и в формулировке выводов. Проведенные работы осуществлялись совместно с соавторами, при этом в диссертацию включены результаты исследований, составляющих ту часть, которая получена непосредственно автором или при его ведущем участии.

**Степень достоверности** полученных результатов обеспечивалась применением научно-обоснованных методов исследований и обработки результатов, подтверждались положительными результатами опытно-

промышленных испытаний противопригарных покрытиях с использованием активированных графитов.

**Реализация работы в промышленных условиях.** Результаты опытно-промышленного опробования в условиях ОАО «Сибирский инструментально-ремонтный завод» и ОАО «Ремонтно-механический завод» (г. Красноярск) показали возможность снижения пригара на чугунных отливках различной массы на 70–85 % и шероховатости с  $R_z40$  до  $R_z20$ .

**Апробация работы.** Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на IX Международной научно-технической конференции «Современные технологии освоения минеральных ресурсов» (Красноярск, 2011 г.); V съезде литейщиков России (Казань, 2011 г.); IV Всероссийской научно-технической конференции «Взаимодействие науки и литейно-металлургического производства» (Самара, 2012 г.); VI и VII Всероссийских научно-технических конференциях «Молодежь и наука» (Красноярск, 2011–2012 гг.); XI международном съезде литейщиков России (Екатеринбург, 2013 г.); V международном конгрессе и выставке «Цветные металлы» (Красноярск, 2013 г.).

**Публикации.** Результаты диссертационной работы отражены в 12 печатных трудах и тезисах докладов, из них 2 из перечня журналов, рекомендуемых ВАК, получено 1 свидетельство о государственной регистрации программы.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, библиографического списка, содержащего 119 источников, и 3 приложений. Основной материал изложен на 128 страницах, включая 31 таблицу и 58 рисунка.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана и обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулированы цели и задачи, научная и практическая значимость диссертационной работы.

В первой главе проведен анализ физико-химических свойств и составов противопригарных покрытий, используемых в литейном производстве, рассмотрены технологические режимы их приготовления.

Благодаря исследованиям отечественных и зарубежных ученых В.Г. Бабкина, А.Н. Баландина, П.П. Берга, И.В. Валисовского, Ю.П. Васина, К.И. Ващенко, А.А. Волкомича, А.И. Вейника, С.П. Дорошенко, А.И. Дробязко, С.С. Жуковского, И.Е. Илларионова, Н.А. Кидалова, Г.Г. Крушенко, Б.А. Кулакова, Д.Н. Кукуй, И.Б. Куманина, И.О. Леушина, А.М. Лясса, Л.И. Маминой, Ф.Д. Оболенцева, А.А. Рыжикова, А.А. Сварика, П.В. Черногорова, Е.А. Чернышова и многих других созданы теории и прикладные научно-технические разработки в контактной зоне «расплав – противопригарное покрытие – литейная форма» и теории возникновения пригара.

Показано, что одним из наиболее эффективных материалов, применяемых в качестве наполнителя противопожарных покрытий, является скрытокристаллический графит, основные запасы которого сосредоточены в Красноярском крае. В то же время литейные предприятия России используют в основном импортные покрытия, которые не учитывают особенности отечественных литейных технологий и обладают достаточно высокой стоимостью.

В результате теоретических и экспериментальных исследований, выполняемых в ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет» на кафедре «Литейное производство», возникло научное направление, основанное проф., д-ром техн. наук Л.И. Маминой, по механической активации противопожарных и связующих материалов и была обоснована перспективность использования ГКМ в качестве наполнителя литейных материалов и изделий, в том числе и противопожарных покрытий. Однако высокая зольность и тесное срастание его частиц с примесными минералами, являющееся основной причиной низкого качества ГКМ затрудняет применение традиционных технологий при его подготовке. Для обеспечения литейных предприятий высококачественным графитовым сырьем необходимо создание новых технологий с целью изменения его структуры и свойств в заданном направлении.

Согласно результатам анализа современных технологий подготовки графита, наиболее перспективными способами повышения свойств ГКМ являются механо- и химическая активация, которые направлены на изменение параметров кристаллической решетки и снижение зольности, благодаря чему графит более активно участвует в последующих физико-химических реакциях.

На основании проведенного анализа поставлены цели и задачи диссертационного исследования.

Во второй главе приведены методы оценки качества ГКМ, описаны современные методики изучения технологических и эксплуатационных свойств противопожарных покрытий.

Для оценки степени воздействия различных способов активации на структуру графита использовали методы рентгеноструктурного (РСА) и дифференциально-термического (ДТА) анализа.

Состав и структурные характеристики примесных фаз графита исследовали методом РСА на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония), достоинством которого является наличие возможности определения параметров материала при высоких температурах.

Для изучения эндо- и экзотермических эффектов процесса графитов был использован термоанализатор SDTQ600 (TA Instruments, США). По изменению температур начала и конца окисления графита (согласно результатов дифференциально-термического анализа (ДТА)) и потери массы (термогравиметрический (ТГ) анализ) рассчитывали энергию активации графита. Для упрощения расчетов была разработана программа «Расчет энергии активи-

вации по данным дифференциально-термического анализа», в основу которой заложено уравнение Аррениуса.

Форму и микрорельеф частиц исследовали на электронном микроскопе просвечивающего типа УЭВМ-100К (ООО «Т-экспорт», Россия) и на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-7001F (JEOL, Япония).

Для определения толщины пригара использовался толщиномер QNIX 7500 automation Dr:Nix (AUTOMATION Dr.Nix GmbH & Co. KG, Германия).

Смачиваемость графитов различными жидкими композициями, входящими в состав противопригарного покрытия, изучали методом лежащей капли на установке, включающей источник света, испытываемую поверхность (образец), фотокамеру и персональный компьютер. Мерой смачивания служил краевой угол между смачиваемой поверхностью и поверхностью жидкости на периметре смачивания. Краевой угол смачивания определяли методом лежащей капли, изучая форму капли, расположенной на горизонтальной поверхности образца, который готовили методом запрессовки. Каплю проектировали на экран, добиваясь максимальной резкости в изображении ее контура. Для более полной оценки смачиваемости материала жидкостью была разработана программа «AppSV».

Исследование смачиваемости природных и активированных графитов расплавленным чугуном проводилось методом покоящейся капли на универсальной вакуумной установке «Капля» (ОАО НИИ «Изотерм», Россия).

В результате проведенных исследований было доказано, что ГКМ относится к высокозольному труднообогатимому графиту скрытокристаллического типа, и подтверждена перспективность его использования в качестве наполнителя противопригарных покрытий после подготовки химическими и механохимическими методами активации.

**В третьей главе** приведены результаты исследования зависимости свойств скрытокристаллического графита от способа его обработки (механоактивация, химическая и механохимическая активация). Для химической активации графита обоснован способ его окисления серной кислотой в присутствии бихромата калия. Механоактивацию графита осуществляли в планетарно-центробежной мельнице АГО-2 в оптимальных режимах, представленных в работах Л.И. Маминой, В.Н. Баранова и А.И. Безруких. Технология комплексной активации ГКМ приведена на рис. 1.

Элементный состав природного и химически активированного графитов показан на рис. 2. После химической активации в составе графита значительно снижается содержание железа, магния и кальция, содержание серы увеличивается в 1,3–1,5 раза, содержание других элементов существенно не меняется.

Результаты исследования фазового состава показали, что в состав природного графита входят такие минералы, как кварц, кальцит, пирит, а также различные соединения алюминия и магния.



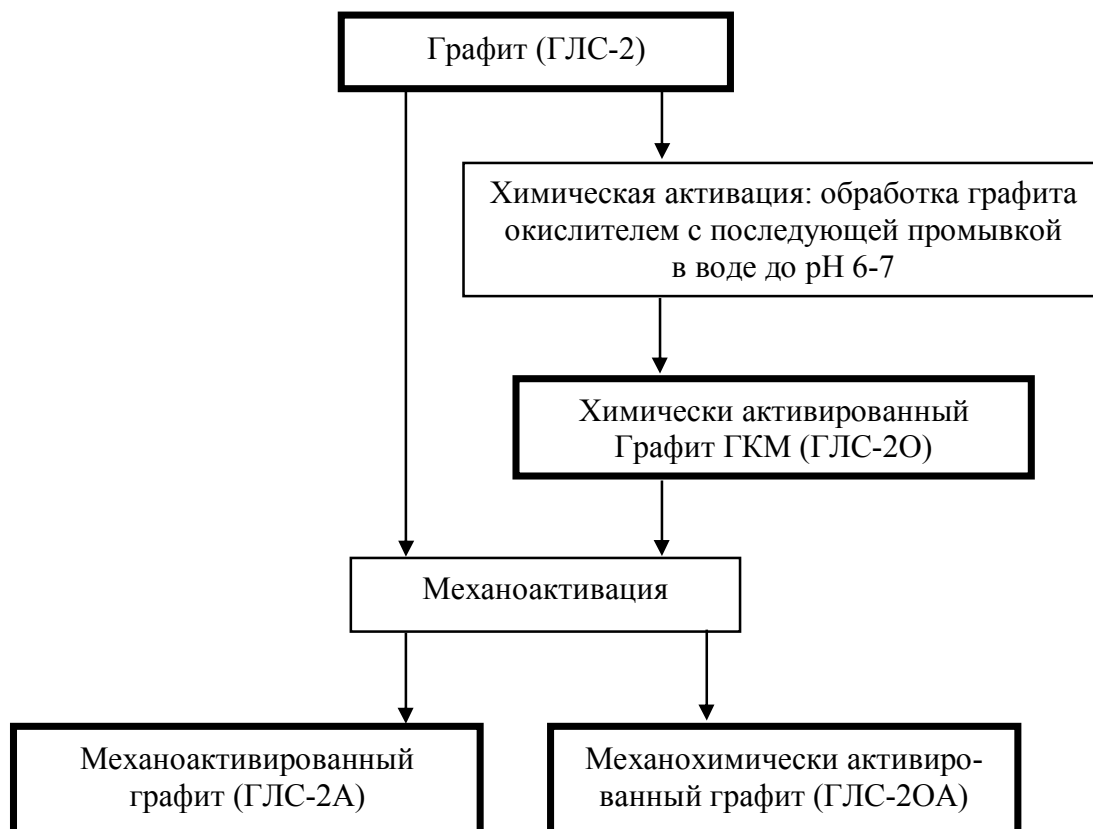


Рис. 1. Технология получения химически и механохимически активированного скрытокристаллического графита

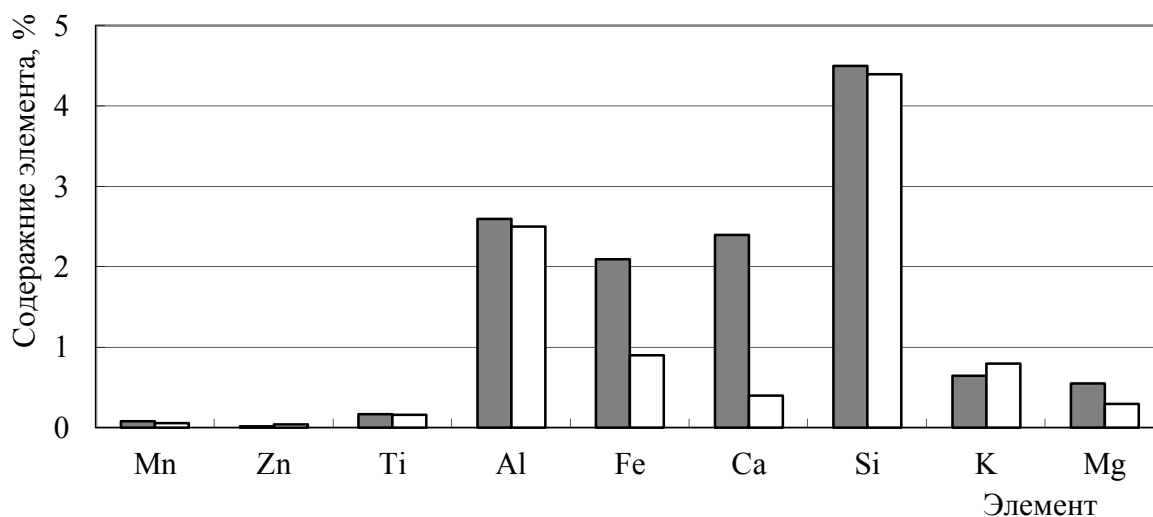


Рис. 2. Элементный состав природного ГЛС-2 (■) и химически активированного (□) графитов ГЛС-2О

В составе окисленного графита также присутствует кварц. Содержание кальцита и пирита существенно снижается, но появляются новые соединения: оксид серы (III) и сульфат железа.

При обработке природного графита пирит окисляется серной кислотой с образованием сульфата железа (III), который при температуре выше 600 °С разлагается на оксид железа (III), оксид серы (II). В процессе заливки формы чугуном образующийся оксид железа (III) в среде углерода будет восстанавливаться до железа, предотвращая тем самым образование пригара.

Анализ кривых ДТА показал, что при нагреве графита в области высоких температур наблюдается два экзотермических эффекта (рис. 3), связанных с окислением графита. При этом в ходе исследования структурных было выявлено показало, 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 механоактивации происходит раскрытие сростков, в следствие чего два экзотермических эффекта сближаются. Окисление графита протекает в интервале температур, который в среднем на 40 % уже интервала температур окисления природного графита.

Аналогичная ситуация наблюдается при нагреве химически активированного графита, т.е. также происходит существенное сближение первого и второго экзотермических эффектов. Это связано с тем, что серная кислота, проникая в графит и реагируя с примесными фазами, в меньшей степени, решает ту же задачу, чем механоактивация. Интервал температур, при котором происходит окисление химически активированного графита, на 25 % уже, чем у природного, и на 10 % шире, чем у активированного.

У механохимически активированного графита эти эффекты находятся в интервале температур, который на 30 % шире интервала окисления природного графита. При этом меняется интенсивность самих эффектов, это свидетельствует о том, что в составе графита становится меньше сростков его частиц, окисляющихся при высоких температурах, с примесными фазами. Если учесть, что процесс химической активации идет по поверхности частиц, то при механоактивации слабые связи разрушаются, оставшиеся сростки графита довольно равномерно окислены и продукты окисления хорошо защищают частицы графита от горения.

Расчет энергии активации окисления графита по уравнению Аррениуса (табл. 1) показал, что по сравнению с природным графитом механо- и химически активированные графиты обладают большей энергией активации (на 12–20 %), в то время как механохимически активированный – меньшей (на 10 %).

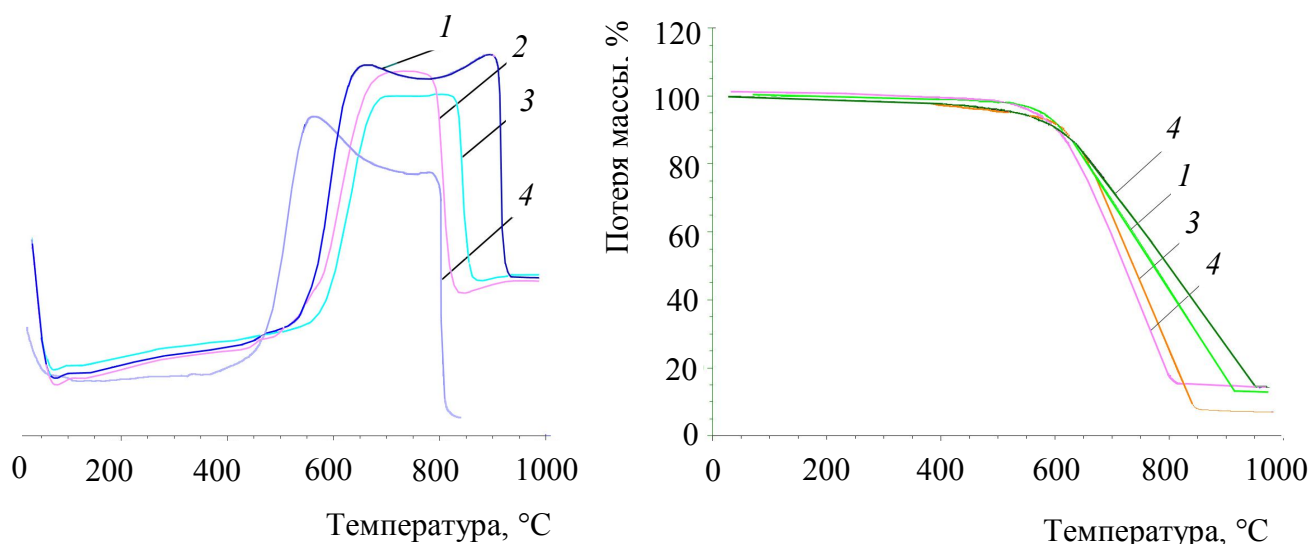


Рис. 3. Дифференциально-термический анализ скрытокристаллических графитов: 1 – ГЛС-2; 2 – ГЛС-2А; 3 – ГЛС-2О; 4 – ГЛС-2ОА

Таблица 1 – Расчет энергии активации по изменению температур начала и конца окисления

Графит	Начало окисления		Конец окисления		Энергия активации процесса окисления графита, кДж/моль
	Температура, °С	Потеря массы, %	Температура, °С	Потеря массы, %	
ГЛС-2	497	1,6	929	87,5	42,0
ГЛС-2А	522	3,5	846	86,0	51,3
ГЛС-2О	517	5,0	884	92,3	48,8
ГЛС-2ОА	468	3,5	992	86,2	34,3

При исследовании структурных параметров было отмечено, что для природного графита характерна гексагональная решетка. Химическая активация типа сингонии не меняет, но из-за внедрения соединений серы в слои графита наблюдается незначительное увеличение межплоскостного расстояния (с 3,344 до 3,349 Å). У активированного и механохимически активированного графитов гексагональная решетка переходит в ромбоэдрическую (межплоскостное расстояние увеличивается с 3,364 до 3,371 Å) (рис. 4, табл. 2).

Таблица 2 – Параметры структуры химически активированного графита смесью серной кислоты и бихромата калия

Параметр	Марка графита			
	ГЛС-2	ГЛС-2А	ГЛС-2О	ГЛС-2ОА
Тип сингонии	$R\bar{6}_3/mmc$	R-3m	$R\bar{6}_3/mmc$	R-3m
Межплоскостное расстояние, Å	3,344	3,364	3,349	3,371

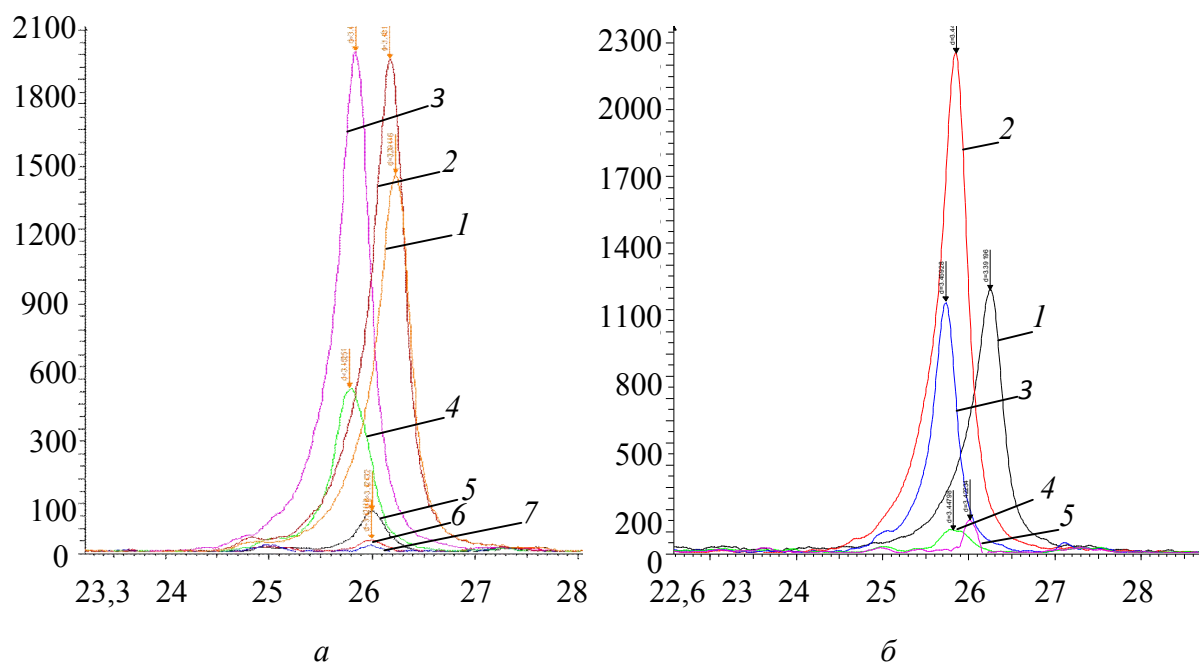


Рис. 4. Высокотемпературные дифрактограммы графитов:  
*a* – природного (при температурах °С: 1 – 25 ; 2 – 75 ; 3 – 517 ; 4 – 665 ; 5 – 760 ;  
 6 – 885 ; 7 – 925 ) ; *б* – химически активированного (при температурах, °С: 1 – 25 ; 2 – 517 ;  
 3 – 705 ; 4 – 750 ; 5 – 818 )

Изменение параметров структуры графита в ходе активации сопровождается накоплением различного рода дефектов (уменьшение интенсивности пика с 1 550 у природного графита до 1 200 у химически активированного), приводящих к изменению адсорбционных процессов, происходящих на границе раздела «твердое – жидкое» и, как следствие, процессов смачивания графита различными жидкими фазами (например, жидкими композициями красок).

Таким образом, механохимическая активация графита, с одной стороны, снижает содержание примесей в его составе, с другой – прохождение реакций окисления серосодержащих соединений железа в процессе заливки формы чугуном будет исключать образование в поверхностном слое покрытия сульфидосодержащих легкоплавких фаз на границе раздела «чугун – покрытие», что будет способствовать несмачиванию покрытия расплавом чугуна и существенно снижать образование пригара на отливках.

В четвертой главе приведены результаты исследования смачиваемости ГКМ расплавленным металлом и жидкими композициями, входящими в состав противопригарного покрытия, обоснование рациональных режимов приготовления противопригарного покрытия на основе химически и механохимически активированных ГКМ.

Для получения качественной поверхности отливок необходимо, чтобы поверхность формы, покрытой краской, максимально не смачивалась металлом. Исследования смачиваемости расплавом чугуна показали, что активированные графиты не смачиваются расплавом чугуна (краевой угол, град, гра-

фита марки ГЛС-2 составляет 89, ГЛС-2А – 125, ГЛС-2О – 120, ГЛС-2ОА – 145 (рис. 5)).

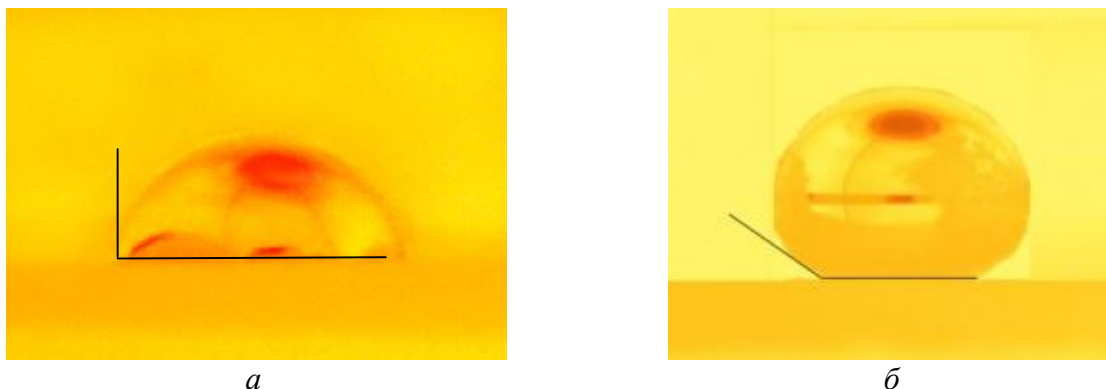


Рис. 5. Смачиваемость природного (а) и химически активированного (б) графитов чугуном (температура 1 300 °С)

Таким образом, предложенные материалы могут быть рекомендованы в качестве наполнителей противопожарных покрытий для чугунного литья.

На рис. 6 показана смачиваемость графитов различного качества жидкими композициями, входящими в состав противопожарного покрытия: вода, вода + лигносульфонат, вода + бентонит.

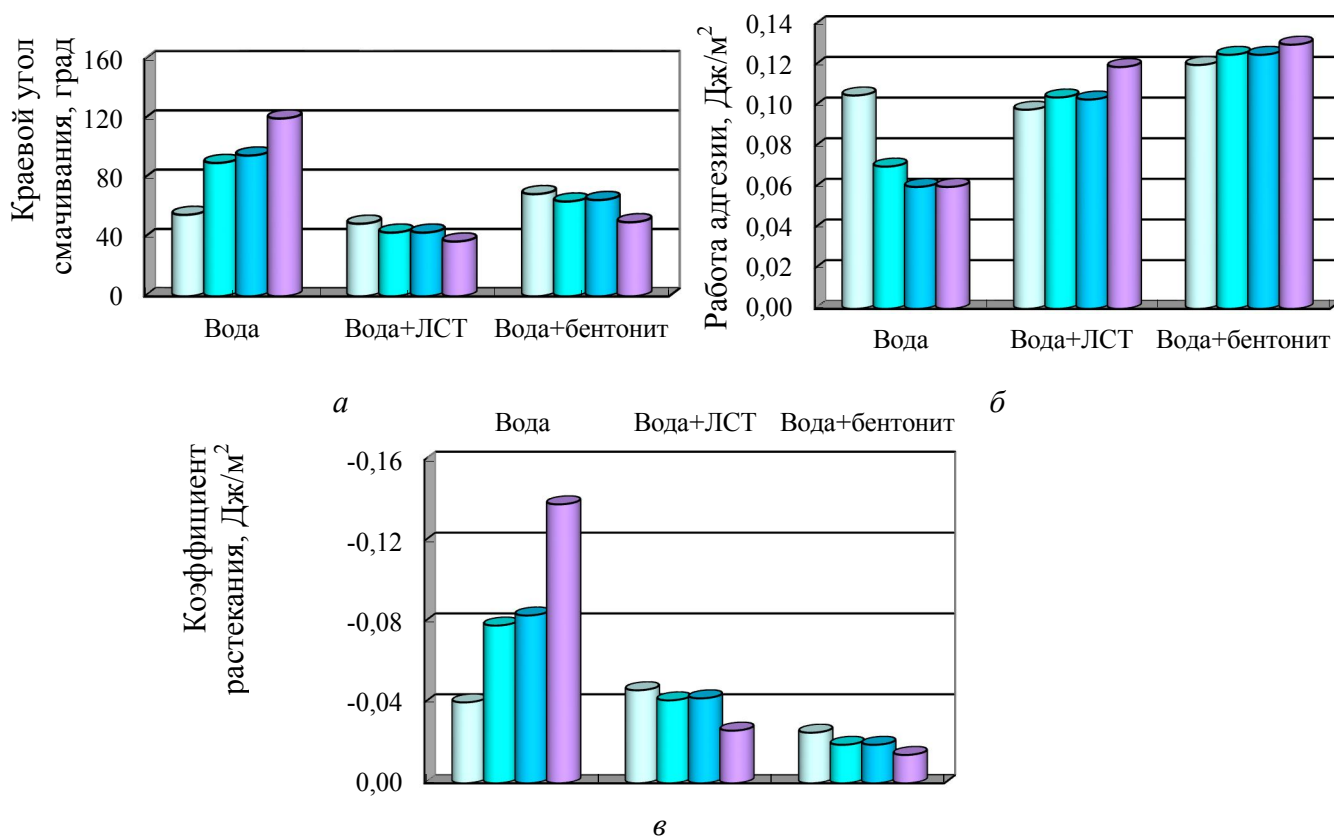


Рис. 6. Смачиваемость (а), работа адгезии (б) и коэффициент растекания (в) графита, активированного различными способами:  
 □ – ГЛС-2; ■ – ГЛС-2А; ■ – ГЛС-2О; ■ – ГЛС-2ОА

Видно, что для расплавленного металла и воды наблюдается одинаковая тенденция: активированные графиты смачиваются хуже, чем природные. Увеличение краевого угла смачивания приводит к уменьшению взаимодействия на границе раздела «жидкое – твердое».

На тензиометре KRUSS EasyDyne (KRUSS, Германия) было измерено поверхностное натяжение композиций, мН/м: вода – 75,7; водно-бентонитовая суспензия – 77,4; вода с ЛСТ – 75,2.

Краевой угол смачивания активированного графита водой увеличивается в 1,5–2 раза по сравнению с природным графитом. Это можно объяснить тем, что в явлении смачивания немалую роль играет структура поверхности образца: расположение атомов окислителя в межплоскостном расстоянии частицы графита препятствует растеканию капли по ее поверхности. При дополнительной механоактивации химически активированного графита наблюдается дальнейшее повышение активности, что приводит к снижению смачиваемости графита всеми исследуемыми жидкостями.

Увеличение смачиваемости активированных графитов способствует повышению седиментационной устойчивости графитовых суспензий (рис. 7).

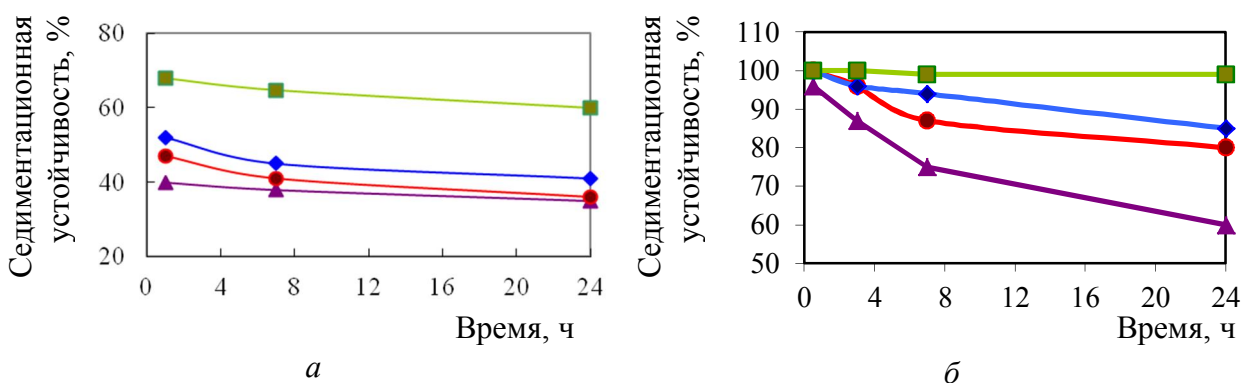


Рис. 7. Седиментационная устойчивость водных (а) и водно-бентонитовых (б) графитовых суспензий: ▲ – ГЛС-2; ● – ГЛС-2А; ◆ – ГЛС-2О; ■ – ГЛС-2ОА

Увеличение седиментационной устойчивости суспензий на химически активированных графитах можно объяснить изменением свойств поверхности частиц за счет окисления. Окисленная частица в суспензии оказывается окруженной сольватной оболочкой, состоящей из более или менее тесно связанных с ней молекул растворителя. В результате образуются сольваты – молекулярные образования переменного состава. Время жизни сольватов определяется характером и интенсивностью межмолекулярных взаимодействий; даже в случае сильного взаимодействия время жизни отдельного сольвата мало из-за непрерывного обмена частицами в сольватной оболочке.

Активированные и химически активированные графиты были опробованы в составах противопригарных покрытий для чугуна (табл. 3).

Исследования показывают, что замена природного графита на химически активированный способствует улучшению свойств противопригарного графито-бентонитового покрытия.

Таблица 3 – Свойства графито-бентонитового покрытия

Свойство	Наполнитель			
	ГЛС-2	ГЛС-2А	ГЛС-2О	ГЛС-2ОА
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1 400			
Расход воды, % (сверх 100)	60	80	100	120
Вязкость, с	7	13	15	18
Седиментационная устойчивость, %, через период времени, ч:				
0,5	98	98	98	100
1	85	90	98	100
3	75	85	98	100
24	65	80	94	99
Приведенная прочность, г песка/мм	340	Более 2500		

Использование химически активированных графитов приводит к увеличению расхода воды с 60 до 100–140 % и вязкости покрытия с 7 до 15–18 с. Это объясняется тем, что после окисления на поверхности графита высока вероятность нахождения кислорода в атомарном состоянии, который может химически взаимодействовать с поверхностными функциональными группами. Их наличие на планарных сетках углерода приводит к деформации графитовой сетки и частичной локализации свободных электронов углерода, т.е. к фактическому увеличению положительного заряда графитовых слоев и объемному окислению графитовой частицы. В результате чего графит способен притягивать к себе больше молекул воды, что повышает структурную вязкость покрытия. Повышение расхода воды в покрытии обеспечивает экономию твердых компонентов покрытия (графита, бентонита) и снижение его себестоимости.

Повышение структурной вязкости влечет за собой улучшение качества покрытия по одному из важнейших технологических свойств – седиментационной устойчивости. Покрытия на химически активированных графитах имеют седиментационную устойчивость (через 24 ч) 98–99 %, т.е. на 25 % выше, чем у стандартного покрытия (65 %).

Постепенное высушивание слоя покрытия обеспечивает получение плотной упаковки частиц графита с образованием фазового контакта между ними, т.е. с контактом по внешним поверхностям частиц графита.

При использовании химически активированных графитов в составе покрытий при их высушивании дополнительно будут действовать и ковалентные силы, придающие повышенную прочность покрытиям. В результате чего прочность покрытий на окисленных графитах возрастает более чем в 2 раза.

Толщина покровного слоя на графите ГЛС-2 составляет 0,2 мм, проникающего – 0,1 мм. При замене природного графита на активированный толщина покровного слоя снижается до 0,1–0,2 мм, толщина проникающего слоя увеличивается до 0,3 мм, а на графите ГЛС-2О равна 0,2 мм у обоих слоев

(рис. 8). Изменение толщины покровного и проникающего слоев можно объяснить изменением распределения частиц в слое покрытия.

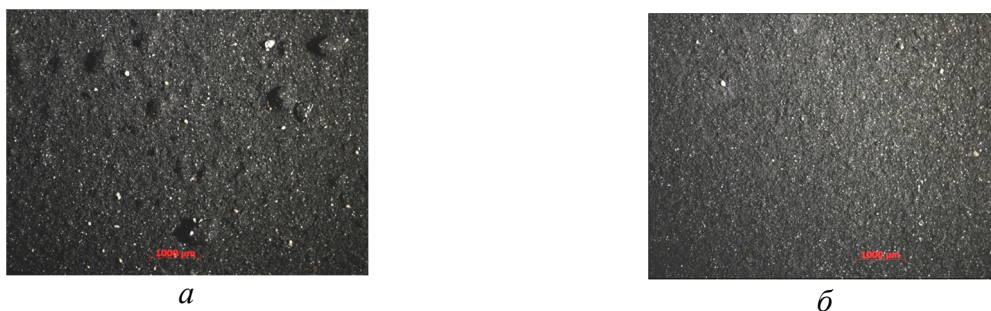


Рис. 8. Покровный слой графито-бентонитового покрытия на ГЛС-2 (а) и ГЛС-2ОА (б)

Частицы природного графита в слое покрытия располагаются более неравномерно по сравнению с распределением частиц окисленного графита. Изменение заряда на поверхности частиц будет усиливать вандерваальсовыи силы взаимодействия между ними, следовательно, изменять ориентацию частиц друг относительно друга, упорядочивая их. Покрытия на графитах ГЛС-2А, ГЛС-2О и ГЛС-2ОА ложатся ровно, без подтеков.

Разработанные противопригарные покрытия на химически и механохимически активированных графитах были опробованы на предприятиях г. Красноярска: ОАО «Сибирский инструментально-ремонтный завод» и ОАО «Ремонтно-механический завод». На данных предприятиях были изготовлены партии отливок типа «Блок», «Траверса», «Крышка», «Отвод для пневмотрасс  $L45^\circ$ » массой от 25 до 250 кг из чугунов марок СЧ20 и СЧ25 согласно ГОСТ 1412–85 (рис. 9). Использовалась формовочная жидкостекольная смесь.



Рис. 9. Отвод для пневмотрасс  $L45^\circ$ : а – отливка, полученная с применением стержня, окрашенного покрытием на основе окисленного активированного графита; б – стержень

Опытно-промышленные испытания показали, что поверхность отливок, полученных по заводским технологиям без применения противопригарных красок, покрыта механическим пригаром, состоящим из зерен смеси. При использовании красок на природном и активированном графитах величина пригара значительно сокращалась. Отливки, полученные с покрытием на графитах ГЛС-2О и ГЛС-2ОА, имеют четко выраженные контуры, поверх-



ность достаточно гладкая, ярко выраженной шероховатости не наблюдается (рис. 10).



Рис. 10. Качество поверхности отливки, изготовленной без применения покрытия (а) и с применением покрытия на основе графита ГЛС-2ОА (б)

Скрытокристаллический графит при заливке металла окисляется с образованием в полости формы СО. Создавая восстановительную атмосферу, а также обладая плохой смачиваемостью чугуном, графит эффективно препятствует взаимодействию расплава и формы. Замена природного графита на химически активированный приводит к тому, что второй при прокаливании расширяется и становится мельче, благодаря чему образующиеся ультрадисперсные частицы проникают в поры формы или стержня. Расплав хуже проникает в поры формы, качество поверхности отливки улучшается.

Результаты исследований показывают, что для всех чугунов характерны графитные выделения по ферритной основе. При использовании покрытий размеры графитовых включений в поверхностном слое отливок уменьшаются (табл. 4), в сердцевине остаются неизменными.

Таблица 4 – Характеристики графитовых включений на краю отливки «Отвод для пневмотрасс L45°»

Наполнитель покрытия	Форма	Размер, мкм	Распределение	Площадь, занятая графитовыми включениями	Оценка структуры, (ГОСТ 3443–87)
Без покрытия	Пластинчатая прямолинейная	60–120	Неравномерное	3–5	ПГф2-ПГд90-ПГр2-ПГ4
ГЛС-2					ПГф4-ПГд90-ПГр3-ПГ4
ГЛС-2А					
ГЛС-2О	Пластинчатая завихренная	30–60	Колонии пластинчатого графита	5–8	ПГф2-ПГд90-ПГр3-ПГ6
ГЛС-ОА			Колонии междендритного графита	5–8	ПГф4-ПГд45-ПГр4-ПГ4

При использовании активированных графитов размеры включений уменьшаются с 90 мкм (покрытие на графите ГЛС-2) до 60 мкм (покрытие на графите ГЛС-2ОА).

Таким образом, разработанное покрытие на основе активированного ГКМ обладает повышенными технологическими и эксплуатационными свойствами по сравнению с графито-бентонитовым, а именно: седиментационная устойчивость разработанной краски в 1,5–2 раза выше, прочность покрытия – в 6–8 раз больше, расход сухих компонентов снижен на 30–40 %, а также наблюдается уменьшение пригара на поверхности чугунных отливок различной массы на 70–85 % и шероховатости с  $R_z40$  до  $R_z20$ .

**В заключении** представлены основные выводы и результаты работы.

## **ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ**

На базе проведенных в работе исследований решена актуальная научно-техническая задача, направленная на повышение качества чугунных отливок за счет применения противопригарных покрытий на основе ГКМ, и получены следующие результаты:

1. Обоснована принципиальная возможность применения химически и механохимически активированных ГКМ в качестве наполнителя противопригарных покрытий литейных форм для чугуна.

2. Проведены экспериментальные исследования процесса смачиваемости химически и механохимически активированных ГКМ, в результате которых установлено, что краевой угол смачивания графита чугуном (при температуре 1300 °С) увеличивается с 90 до 145 град. Смачиваемость химически и механохимически активированных графитов чистой водой по сравнению с природным графитом ухудшается в 1,8–2 раза, а при добавлении в воду ЛСТ или бентонита улучшается в 1,2–1,5 раза, что позволило выбрать рациональный состав противопригарного покрытия для чугуна на основе химически и механохимически активированных ГКМ.

3. Разработан и экспериментально подтвержден метод повышения эффективности процесса химической активации ГКМ за счет совмещения его с механоактивацией, что способствует окислению сульфида железа, входящего в состав ГКМ, и образованию водорастворимых сульфатов железа, кальция и магния.

4. Разработано методологическое и программное обеспечение (программа «AppSV») оценки смачиваемости графита для создания противопригарных покрытий в зависимости от свойств жидкой композиции.

5. Разработаны технологии получения противопригарных покрытий с применением активированного ГКМ, обладающих повышенными эксплуатационными свойствами, а именно: седиментационная устойчивость противопригарных красок в 1,5–2 раза выше, чем у стандартной графито-

бентонитовой краски, прочность покрытия – в 6–8 раз больше, а расход сухих компонентов снижен на 30–40 %.

6. Разработан и испытан в условиях действующего производства состав противопригарного покрытия литейных форм на основе химически и механохимически активированных графитов, обеспечивающий снижение пригара на чугунных отливках различной массы на 70–85 % и шероховатости с  $R_z$  40 до  $R_z$  20.

7. Полученные научные результаты исследований внедрены в учебный процесс студентов многоуровневой подготовки по направлению 150400 Металлургия, профиль 150400.62.04 Литейное производство черных и цветных металлов и аспирантов по специальности 05.16.04 «Литейное производство».

### **ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В РАБОТАХ**

1. Разработка режимов наноструктурирования минерального сырья Красноярского края для изделий литейного производства / **С. И. Лыткина**, Т. Р. Гильманшина, В. Н. Баранов [и др.]. // Современные технологии освоения минеральных ресурсов : материалы IX Междунар. науч.-техн. конф. – Красноярск, 2011. – С. 415–419.

2. Исследование влияния режимов подготовки наполнителя на свойства наноструктурированных суспензий с различными жидкими фазами / Л. И. Мамина, Т. Р. Гильманшина, В. Н. Баранов, А. И. Безруких, **С. И. Лыткина** // Труды X съезда литейщиков России. – Казань, 2011. – С. 419–423.

3. Свойства литейных суспензий на основе наноструктурированных графитов / Т. Р. Гильманшина, Л. И. Мамина, В. Н. Баранов, А. И. Безруких, С. А. Попов, **С. И. Лыткина** // Литейное производство. – 2011. – № 10. – С. 31–35 (**рекомендуемое из перечня ВАК**).

4. Получение графитсодержащих наноструктурированных материалов и композиций для литейного производства / В. Н. Баранов, Т. Р. Гильманшина, А. И. Безруких, Л. И. Мамина, А. В. Морозов, **С. И. Лыткина** // Литейщик России. – 2011. – № 10. – С. 42–45 (**рекомендуемое из перечня ВАК**).

5. Перспективные углеродсодержащие материалы для литейной промышленности / Л. И. Мамина, Т. Р. Гильманшина, В. Н. Баранов, А. И. Безруких, **С. И. Лыткина**, И. В. Чупров // Взаимодействие науки и литейно-металлургического производства : материалы IV Всерос. науч.-техн. конф. / отв. ред. В.И. Никитин. – Самара : Самар. гос. техн. ун-т, 2012. – С. 56–59.

6. Агрегация механоактивированных углеродсодержащих наноматериалов / А. В. Морозов, **С. И. Лыткина**, И. В. Чупров, С.С. Галютин, Д.А. Мельников // Молодежь и наука – третье тысячелетие : сб. мат-лов Всероссийской науч. конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Красноярск, 2011. – С. 288–290.

7. Исследование зависимости смачивания наноструктурированного сырья от режимов механосинтеза / И. В. Чупров, **С. И. Лыткина**, А.Н. Жидков и др. // Молодежь и наука – третье тысячелетие : сб. материалов VII Всерос. науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 50-летию первого полета человека в космос отв. ред. О. А. Краев.– Красноярск :Сиб. федер. ун-т, 2011. – С. 57–59.

8. Исследование влияния режимов подготовки наполнителя на свойства наноструктурированных суспензий с различными жидкими фазами / **С. И. Лыткина**, А. Н. Жидков, Д. Ю. Веснин // Молодёжь и наука: сборник материалов VII Всерос. науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 50-летию первого полета человека в космос / отв. ред. О. А. Краев.– Красноярск : Сиб. федер. ун-т, 2011. – С. 54–56.

9. Исследование диспергирования графита месторождения Красноярского края [Электронный ресурс] / А. В. Морозов, И. В. Чупров, **С. И. Лыткина** [и др.]. – Режим доступа : [http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2011/thesis/s21/s21\\_95.pdf](http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2011/thesis/s21/s21_95.pdf)

10. Исследование смачиваемости углеродосодержащих материалов различными жидкостями [Электронный ресурс] / А. И. Безруких, **С. И. Лыткина**, Д. Ю. Веснин, О. А. Деренуца. – Режим доступа : <http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2012/thesis/s003/s003-078.pdf>

11. Разработка технологии поверхностного модифицирования литых изделий из цветных и черных металлов / Т. Р. Гильманшина, Л. И. Мамина, Г. А. Королева, В. Н. Баранов, А. И. Безруких, **С. И. Лыткина** // Цветные металлы: сб. трудов. – 2013. – С. 519–520.

12. Исследование влияние качества графита на свойства водного противопригарного покрытия и структуру чугунных отливок / Т. Р. Гильманшина, Л. И. Мамина, Г. А. Королева, В. Н. Баранов, А. И. Безруких, **С. И. Лыткина** // Труды одиннадцатого съезда литейщиков России. – Екатеринбург, 2013. – С. 253–258.

13. Свид. о гос. регистрации программы для ЭВМ № 2012617194 РФ Расчетная программа изучения смачиваемости материалов жидкостями «AppSV» / **С. И. Лыткина**, Т. Р. Гильманшина, Л. И. Мамина, В. Н. Баранов, А. К. Абкарян; Патентообладатель ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет». – Заявка № 2012615180; приоритет изобретения 22.06.12; зарегистрирован 10.08.12.

Подписано в печать 27.11.2013. Печать плоская. Формат 60x84/16

Бумага офсетная. Усл. печ. л. 1,0. Тир 100 экз. Заказ **2055**

Отпечатано полиграфическим центром

Библиотечно-издательского комплекса

Сибирского федерального университета

660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 82а

Тел./факс: 8(391)206-26-67, 206-26-49

E-mail: [print\\_sfu@mail.ru](mailto:print_sfu@mail.ru); <http://lib.sfu-kras.ru>