

УДК 621.744.079:546.26-162

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

**РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ПРОТИВОПРИГАРНЫХ ПОКРЫТИЙ
НА ОСНОВЕ ГРАФИТОВ, АКТИВИРОВАННЫХ
С ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ**

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

Исследованы свойства противопригарных покрытий на основе скрытокристаллического графита, активированных с поверхностно-активными веществами. Для исследований выбран графит Ногинского месторождения Красноярского края. В качестве ПАВ были использованы: карбоксиметилцеллюлоза, вода, лигносульфонат технический, синтетическое моющее средство, жидкое стекло и этилсиликат. Полученные результаты показали значительные преимущества противопригарных красок на основе графита, активированного с поверхностно-активными веществами, в состав которых входят сильфо-группы.

Ключевые слова: графит, механоактивация, поверхностно-активные вещества, карбоксиметилцеллюлоза, вода, лигносульфонат технический, синтетическое моющее средство, жидкое стекло и этилсиликат, противопригарные краски.

Повышение эффективности производства отливок за счет приближения их размеров к размерам готового изделия является актуальной задачей на всех этапах развития литейного производства. Решение этой задачи зависит в значительной степени от качества исходных формовочных материалов, используемых для приготовления смесей и покрытий [1–4].

Низкий коэффициент теплового расширения, несмачиваемость металлами и шлаками, высокая прочность при высоких температурах, а также ряд других свойств делают природные и искусственные графиты незаменимым вспомогательным материалом в литейном производстве. Наибольшее предпочтение при этом отдается скрытокристаллическому графиту, месторождения которого сосредоточены в Красноярском крае. Это связано с тем, что скрытокристаллические обладают большей дисперсностью. Однако низкое качество красноярского графита не дает возможности получать из него тигли, смазки, модификаторы, карбюризаторы, графитовые формы и другие изделия для литейного производства.

На кафедре «Литейное производство» под руководством д-ра техн. наук, профессора Маминой Л.И. были разработаны методы, повышающие качество скрытокристаллического графита месторождений Красноярского края [5, 6].

Цель данной работы – исследовать свойства противопригарных покрытий, основой которых служат скрытокристаллические графиты, активированные поверхностно-активными веществами.

Для исследований был выбран графит Ногинского месторождения. Основным минералом в этих рудах является графит, второстепенными – нерудные минералы, сульфиды и углистое вещество. Графит этих месторождений относится к высокозольному скрытокристаллического типа [7]. Нерудные минералы представлены кварцем, полевым шпатом, кальцитом, хлоритом [7, 8]. Растворимая в серной кислоте форма железа для Ногинского месторождения достигает 4,8 %. Содержание примесей может достигать 60 %, однако в среднем для обоих месторождений составляет 7–25 %.

В качестве ПАВ были выбраны следующие: карбоксиметилцеллюлоза (К-1), лигносульфонат технический (Л-1), синтетическое моющее средство (С-1), жидкое стекло (Ж-1), этилсиликат (Э-1). Активация графита осуществлялась в планетарно-центробежной мельнице АГО-2.

Средний размер частиц, общая поверхность и фракционный состав определяли методом светолазерного рассева в Новосибирском институте химии твердого тела на PRO-7000.

Коэффициент шероховатости поверхности, учитывающий угловатость и микропористость частиц, рассчитывался как отношение общей поверхности, полученной в результате исследований, к расчетной поверхности.

Для оценки коэффициента формы частиц графитов была принята пятибалльная шкала, в которой максимальный балл соответствовал сферической форме частиц, а минимальный – осколочной.

Форму и микрорельеф частиц определяли на электронном микроскопе просвечивающего типа УЭВМ-100К и растровом электронном микроскопе JEOL JSM-7001F. Аморфизацию решетки и дефектность структуры оценивали косвенно по интенсивности и ширине характерных пиков на рентгенограммах, снятых на дифрактометре ДРОН-3. Для изучения элементного и фазового состава использовали рентгеновский дифрактометр XRD-7000.

Параметры Ногинского графита, активированного с ПАВ, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры Ногинского графита, активированного с ПАВ

Свойства	ГЛС-3(Н)	ПАВ					
		К-1	Л-1	С-1	Вода	Ж-1	Э-1
Распределение частиц, % по фракциям, мкм:							
< 1	39,00	59,3	53,7	52,80	45,7	43,9	41,3
1–50	58,40	40,7	48,3	47,20	54,3	56,1	57,5
> 50	2,60	0	0	0,00	0	0	1,2
Средний размер частиц, мкм	12,00	6,0	7,2	7,30	9,5	10,2	11,2
Общая поверхность, $\times 10^3$, $\text{см}^2/\text{см}^3$	13,20	20,3	18,4	18,30	15,0	14,5	13,8
Коэффициент формы	1,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,5
Коэффициент угловатости	2,65	2,04	2,40	2,22	2,40	2,46	1,03
Интенсивность пика, мм	41,00	36,00	34,00	35,00	34,00	36,00	35
Ширина пика, мм	123,00	127,00	129,00	120,00	129,00	140,00	136
Содержание углерода, %	81,34	81,69	81,27	81,69	81,27	80,93	0,99
Зольность, %	18,66	18,31	18,73	18,31	18,73	19,07	0,95

Наибольшую дисперсность ГЛС-3 достигает при активации с К-1 и Л-1: средний размер частиц снижается до 6–7 мкм при увеличении общей поверхности 18 500–20 400 $\text{см}^2/\text{см}^3$. Содержание частиц размером 1–10 мкм, являющихся наиболее активной частью графита, составляет 54–59 %, коэффициент шероховатости поверхности и коэффициент формы – по 2 балла.

Средний размер частиц графита, активированного с неорганическими связующими Ж-1 и Э-1, составляет 10–11 мкм при общей поверхности 13 800–14 500 $\text{см}^2/\text{см}^3$, содержание частиц размером 1–10 мкм составляет 54–59 %. Коэффициент шероховатости поверхности составляет 2,5–2,6 баллов, коэффициент формы – 2–2,5 балла.

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

Вероятно, сульфогруппы и гидроксильные группы, присутствующие в этих веществах, в процессе активации адсорбируются на поверхности частиц графита и ослабляют связи между его частицами, что и приводит к повышению интенсивности измельчения. Это предположение подтверждает и тот факт, что дисперсность графита, активируемого с С-1, в составе которого присутствуют алкилсульфаты, алкилсульфонаты и алкилоламыды, незначительно отличается от дисперсности, достигаемой при активации графита с ЛСТ.

Средний размер частиц графита, активированного с водой, составляет 9,5 мкм при общей поверхности 15 000 $\text{см}^2/\text{см}^3$. Особенностью графита, активированного с водой, является то, что в процессе активации часть порошка прилипает к шарам и стенкам цилиндров,

что также уменьшает интенсивность измельчения. Также можно предполагать, что механические свойства влажного графита связаны с образованием коагуляционных структур из частиц графита, соединенных между собой тонкой прослойкой воды. Наименьшая эффективность измельчения, вероятно, будет соответствовать наибольшей прочности коагуляционной структуры порошка. Наименьшая эффективность измельчения соответствует оболочке воды в несколько насыщенных мономолекулярных слоев. При дальнейшем увеличении толщины прослоев воды между частичками происходит ослабление коагуляционной структуры, что и приводит к повышению интенсивности измельчения. Одновременно оболочки воды могут предохранять частицы графита от агрегации. Эти предположения находятся в полном соответствии с теорией коагуляционного структурообразования, согласно которой прочность таких структур определяется ван-дер-ваальсовыми силами, эффективность действия которых распространяется на несколько молекулярных радиусов.

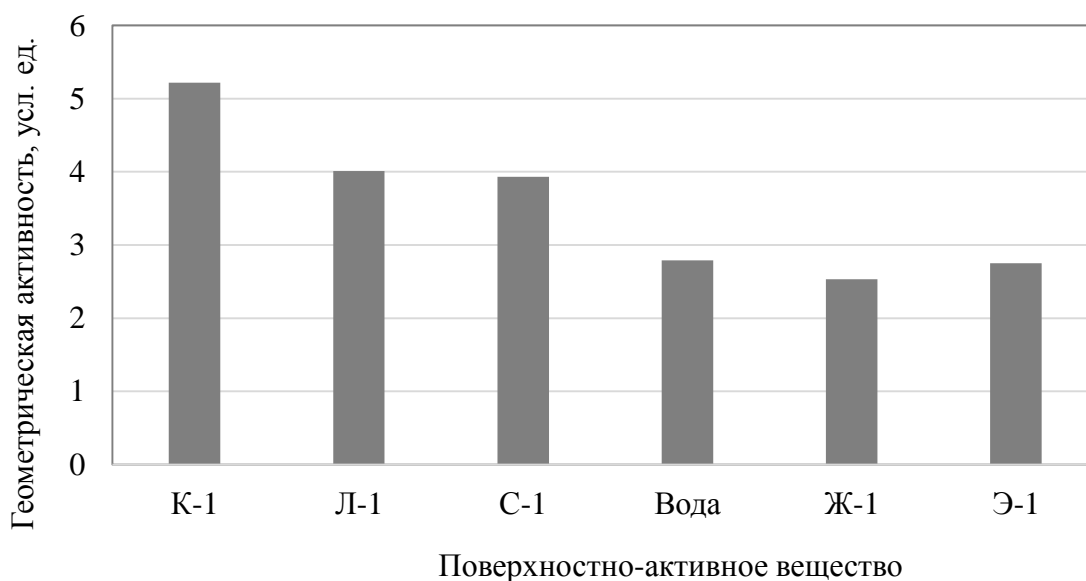


Рис. 1. Геометрическая активность графитов, активированных с ПАВ

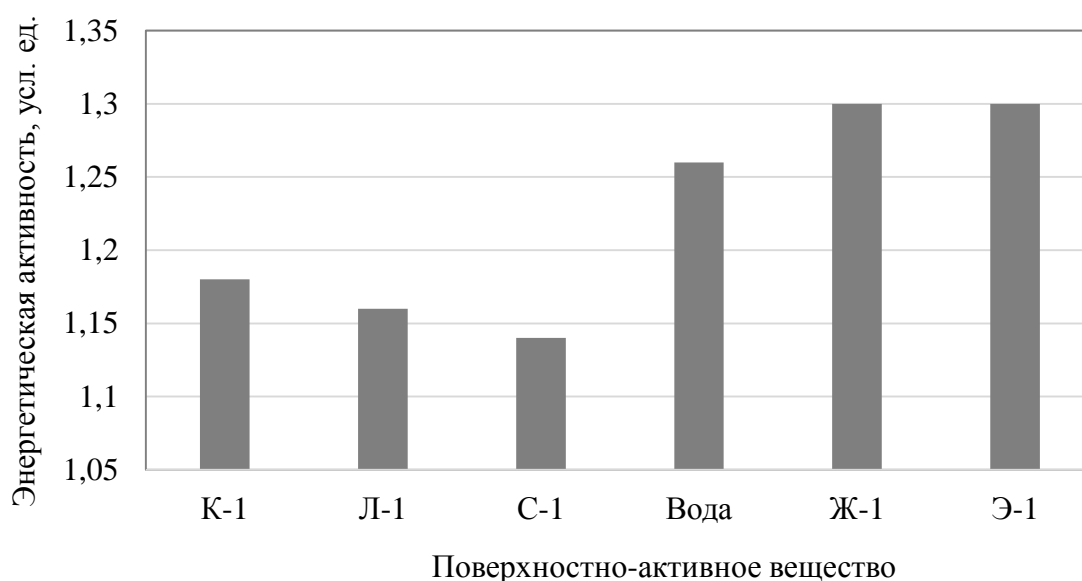


Рис. 2. Энергетическая активность графитов, активированных с ПАВ

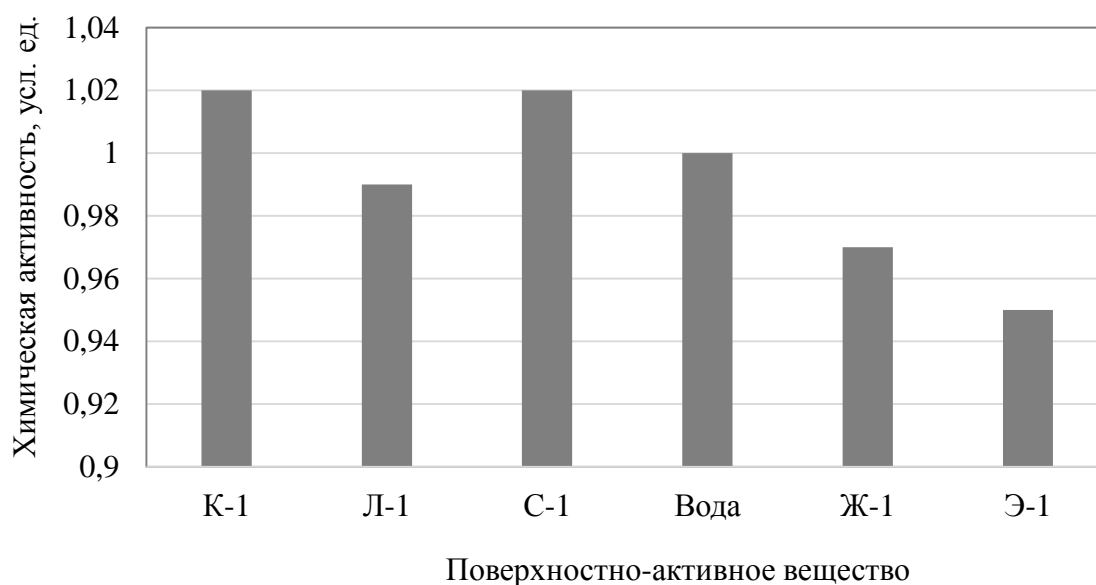


Рис. 3. Энергетическая активность графитов, активированных с ПАВ

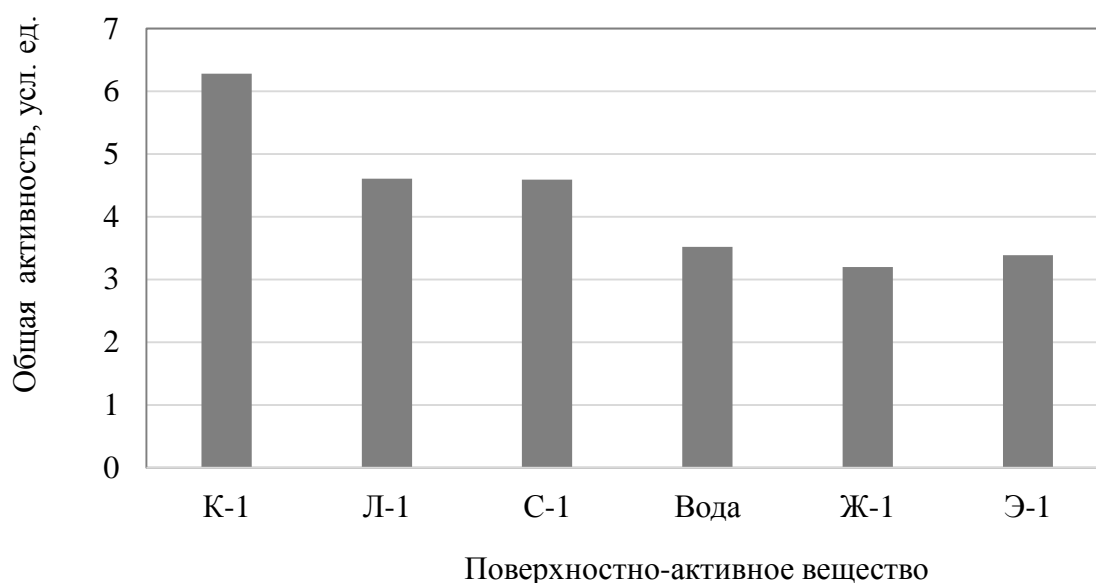


Рис. 4. Энергетическая активность графитов, активированных с ПАВ

В отличие от К-1, Л-1, С-1 и воды средний размер частиц графита, активированного с Ж-1 и Э-1, составляет 10-11 мкм, что можно объяснить отсутствием в их составе сульфогрупп и гидроксильных групп. Неорганическое связующее Ж-1 представляет собой соединение кварца с солями щелочных металлов. Связующее Э-1 – кремнийорганическое связующее, молекулы которого состоят из чередующихся атомов кислорода и кремния, обрамленных органическими радикалами: метильными ($-\text{CH}_3$), этильными ($-\text{C}_2\text{H}_5$), фенольными ($-\text{C}_6\text{H}_5$) и др.

Таким образом, наиболее оптимальными ПАВ можно считать вещества, содержащие в своем составе гидроксильные группы и сульфогруппы.

Расчет активности графита оценивали по методике, описанной в работе [9]. Результаты расчетов приведены на рис. 1–4.

Из представленных данных видно, что в процессе механоактивации наиболее существенно увеличивается геометрическая активность, изменяемая в результате трансформации геометрических параметров.

Энергетическая активность графитов, активированных с Ж-1 и Э-1, имеет максимальные значения. Объясняется это тем, что сульфогруппы, сорбируясь на поверхности графитов, препятствуют процессу аморфизации. Химический состав графитов в процессе активации существенно не изменяется, поэтому химическая активности находится в пределах от 0,95 до 1,02, т.е. практически не изменяется.

Химический и дисперсный составы, а также кристаллохимическое строение графитов определяют технологические свойства этих красок. В табл. 2 приведены результаты испытаний активированных с ПАВ графитов на свойства водной графито-бентонитовой краски ГБ-3. Свойства покрытия определяли по ГОСТ 10772–78.

Таблица 2

Свойства водной графито-бентонитовой краски на основе скрытокристаллического графита, активированного с ПАВ (плотность 1,42 г/см³)

Свойства	ПАВ						
	без до- бавки	К-1	Л-1	С-1	вода	Ж-1	Э-1
Вязкость, с	7	54	52	52	62	56	68
Приведенная прочность, кг/мм	2	22,27	25,1	4	8,98	4,7	5
Седиментационная устойчи- вость через 3 ч, %	83	100	100	98	100	99	99
Толщина покровного слоя, мм	0,75	0,2	0,3	0,45	0,45	0,4	0,4
Толщина проникающего слоя, мм	0,1	0,7	0,65	0,45	0,5	0,5	0,5

Заключение

Анализ полученных данных показал, что противопригарные краски, выполненные на основе графита, активированного К-1 и Л-1, обладают наибольшей приведенной прочностью, что обеспечивается за счет улучшения их геометрических параметров графита.

В результате образования коагуляционных структур между частицами графита и воды противопригарное покрытие, выполненное на основе графита, активированного с водой, обладает достаточно высокой приведенной прочностью и седиментационной устойчивостью. Покрытие имеет достаточно высокую термостойкость (50 %), однако после прокаливании на поверхности образцов образовались поры, что свидетельствует об удалении воды. Это не позволяет рекомендовать данное покрытие, так как пары могут привести к образованию газовой пористости на поверхности отливок. Указанный недостаток, но в меньшей степени, характерен для покрытий, выполненных на основе графита, активированного с Л-1 и С-1.

Покрытия, выполненные на основе графитов, активированных с жидким стеклом и этилсиликатом, не обладают удовлетворительными свойствами из-за низкой дисперсности.

Таким образом, проведенные испытания показали, что использование в составе покрытий графитов, активированных с ПАВ, позволяет повысить свойства противопригарных покрытий.

Библиографический список

1. **Крюкова, И.С.** Экологические аспекты применения отходов гальванического производства в качестве наполнителя противопригарного покрытия / И.С. Крюкова, С.В. Беляев, И.О. Леушин // Черные металлы. 2008. № 8. С. 9–11.
2. **Илларионов, И.Е.** Некоторые вопросы и особенности применения металлофосфатных смесей для получения отливок из черных металлов и сплавов / И.Е. Илларионов [и др.] // Труды Ни-

- жегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева № 4(97). С. 262–265.
3. **Кукуй, Д.М.** Теория и технология литейного производства: формовочные материалы и смеси. Искусственная сушка горных пород / Д.М. Кукуй, Н.В. Адриянов. – Мн.: БНГУ, 2005. – 361 с.
 4. Формовочные материалы и технология литейной формы: справочник / С. С. Жуковский [и др.]; под ред. С. С. Жуковского. – М.: Машиностроение, 1993. – 432 с.
 5. **Мамина, Л.И.** Перспективные способы обогащения графита / Л.И. Мамина, Г.А. Королева, Т.Р. Гильманшина // Литейное производство. 2003. № 2. С. 16–18.
 6. **Гильманшина, Т.Р.** Разработка способов повышения качества литейного графита отдельными и комплексными методами активации: автореф. дисс. ... канд. техн. наук // Т.Р. Гильманшина. Южно-Уральский государственный университет. – Красноярск, 2004.
 7. **Мельников, И. И.** Состояние и перспектива развития сырьевой базы графита СССР / И. И. Мельников, В. С. Веселовский. – М.: ВНИИМС, 1967. Вып. 9.
 8. **Кавицкий, М.А.** Ногинское месторождение графита / М.А. Кавицкий, А.В. Поспелов. – Красноярск, 1977. – 50 с.
 9. **Гильманшина, Т.Р.** Разработка методики оценки свойств противопожарных покрытий по активности огнеупорного наполнителя / Т.Р. Гильманшина [и др.] // Труды XII съезда литейщиков России / НГТУ им. Р.Е. Алексеева. – Н. Новгород, 2015. С. 379–382.

*Дата поступления
в редакцию 15.01.2016*

T. R. Gilmanshina, V. N. Baranov, S. I. Lytkina, S. A. Khudonogov

DEVELOPMENT OF COMPOSITION NONSTICK COATINGS BASED ON GRAPHITE, ACTIVATED WITH SURFACTANTS

Siberian federal university, Krasnoyarsk

The properties of nonstick coatings based cryptocrystalline graphite, activated with surfactants. For studies selected Noginsk graphite deposits in Krasnoyarsk Territory. The surfactants were used as carboxymethylcellulose, water, technical lignosulfonate, synthetic detergent, liquid glass and ethyl silicate. The results showed significant advantages antiburining inks based on graphite, activated with surfactants, which include silfogruppy.

Key words: Graphite, mechanical activation, surfactants, carboxymethylcellulose, water lignosulfonate, technical, synthetic detergent, liquid glass and ethyl silicate, antiscorching paint.