

Перспективные способы повышения качества графита

Илларионов И.Е.

Чувашский государственный университет
им. И.Н. Ульянова
г. Чебоксары, Российская Федерация
tmlp@rambler.ru

Гильманшина Т.Р., Ковалева А.А.

Сибирский федеральный университет
г. Красноярск, Российская Федерация
gtr1977@mail.ru

Аннотация. Исследовали влияние различных способов активации на средний размер и микрорельеф частиц графита. Установлено, что размер частиц графита при механоактивации снижается, а при химической активации существенно не изменяется. Однако в ходе химической активации изменяется состояние поверхности частиц на сколах, которое представляет собой полислоистую систему, состоящую из отдельных слоистых структур образований типа «розочек», в которых лепестки графита размещены вокруг элемента – армирующего стержня. При этом лепестки графита размещены под разными углами относительно друг друга и имеют различную толщину. Свободное пространство между этими образованиями заполнено частицами графита, лепесточки которых произвольно ориентированы. Уменьшение размера частиц и изменение состояния поверхности частиц, влекущее за собой увеличение их пористости, способствуют тому, что формируется состояние «супергидрофобности» поверхности частиц графита, что способствует сопротивлению капиллярных сил фильтрации расплава в поры частиц графита. Все это приводит к снижению смачиваемости частиц графита расплавом чугуна.

Ключевые слова: графит, Курейское месторождение, химическая активация, механическая активация, геометрические параметры.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из широко применяемых материалов в металлургии, литейной и металлообрабатывающей отраслях промышленности является графит различного кристаллохимического строения [1-6].

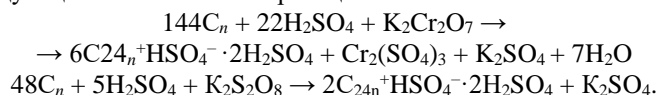
В Красноярском крае сосредоточены основные запасы России и стран СНГ скрытокристаллического графита, выпускаемые товарные марки которого на сегодняшний день не удовлетворяют требованиям по химическому составу и дисперсности потребителей, использующих высокие технологии при производстве продукции на своих предприятиях [7, 8].

Одним из направлений обеспечения промышленных предприятий высококачественными углеродными материалами является создание новых технологий улучшения качества природного графита, к числу которых можно отнести механо- и химическую активацию [9-14].

Главной особенностью процесса химической активации является ступенчатость. Серная кислота, как и большинство других интеркалируемых кислот, отличается низким окислительным потенциалом и не способна само-

стоятельно обеспечить отбор электронов с графитовой сетки. Поэтому возникает необходимость сопряжения реакций окисления и внедрения (наличие интеркалата (кислоты) и окислителя [Ox]).

Взаимодействие графита с серной кислотой в присутствии химических окислителей в работе [15] описано следующими химическими реакциями



Целью данной работы являлось исследование геометрических параметров свойств, активированных различными способами скрытокристаллических графитов.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для исследований выбраны графиты Красноярского месторождения скрытокристаллического типа, основным минералом в котором является графит, второстепенными – нерудные минералы, сульфиды и углистое вещество. Нерудные минералы представлены кварцем, полевым шпатом, кальцитом, хлоритом. Содержание минералов кальцита и кварца колеблется в широких пределах (5–50 %) и составляет половину нерудных минералов. Общее количество примесей может достигать 60 %, однако, в среднем, – 7-25 % [16].

Механоактивацию осуществляли в планетарно-центробежной мельнице АГО-2 в оптимальных режимах. Химическую активацию графита осуществляли путем окисления его серной кислотой в присутствии бихромата калия [17, 18].

Форму и микрорельеф частиц определяли на электронном микроскопе просвечивающего типа УЭВМ-100К и растровом электронном микроскопе JEOL JSM-7001F.

Исследования смачиваемости осуществляли на установке «КАПЛЯ». Значение поверхностного натяжения жидкого чугуна принято равным 1 600 Н/м², было выбрано на основании работы [19, 20]. Расчет работы адгезии выполнен по уравнению Дюпре-Юнга.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Средний размер частиц природного, механо- и химически активированного графитов, соответственно, составляет 14,8, 12,3 и 9,8 мкм.

Форма и микрорельеф частиц природного графита показан на рис. 1.

* Указать в рамках какой программы или гранта выполнялась работа или спонсоров. Статья публикуется по рекомендации программного комитета Международной научно-практической конференции "Материаловедение и металлургические технологии" (RusMetalCon-2018), <https://rusmetalcon.susu.ru>



Рис. 1. Структура поверхности природного графита

На всех изображениях природного графита присутствуют темные фрагменты (минерал графит), которые имеют явно выраженную слоистую структуру (2,5–5,0 мкм) и светлые фрагменты островного характера (до 20 мкм), которые представляют собой вмещающую породу (рис. 1, а, б).

Светлые фрагменты обладают хорошо ограниченной формой (рис. 1, в) в виде “пирамиды”, вероятно, включения кварца. Также присутствуют слоистые фрагменты, «лежащие» на темных фрагментах (графите) по всей длине образца, – глинистые минералы. Слоистые темные и светлые фрагменты имеют тесное срастание. Слоистое строение хорошо наблюдается до увеличения 15 000 крат. При увеличении более 15 000 крат видно, что графит состоит из отдельных частиц, закрученных произвольным образом друг относительно друга, которые образуют микропористость на поверхности.

При механоактивации пластинки графита будут утончаться, но слоистость частиц при этом будет сохраняться. Кроме того, механоактивация будет способствовать дополнительному перемешиванию частиц графита и примесных фаз, приводя к образованию примесных твердых растворов.

Химическая активация будет обеспечивать более сильную дифференциацию графита и примесных фаз, следовательно, способствовать более полному разделению частиц.

На поверхности у химически активированного графита наблюдаются светлые и темные фрагменты. Эти фрагменты имеют тесное срастание между собой. Для поверхности частиц графита характерны два состояния.

Первое состояние аналогично состоянию природного графита, но поверхность частиц обильно покрыта атомами окислителя.

На сколах частиц формируется второе состояние (рис. 2), которое представляет собой полислоистую систему, состоящую из отдельных сложнструктурированных образований «розочек», в которых лепестки графита размещены вокруг элемента – армирующего стержня. При этом лепестки графита размещены под разными углами относительно друг друга и имеют различную толщину. Свободное пространство между этими образованиями заполнено мелкими частицами графита.

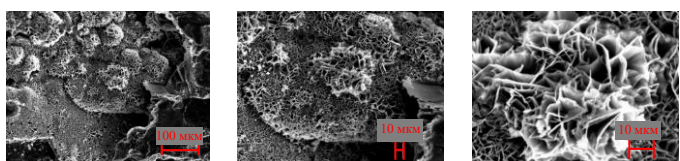


Рис. 2. Структура поверхности химически активированного графита, формирующаяся на сколах

Уменьшение размера частиц и изменение состояния поверхности частиц, влекущее за собой увеличение их пористости, способствуют тому, что формируется состояние “супергидрофобности” поверхности частиц графита, которое изменяет шероховатость поверхности образцов и может прогнозировать снижение смачиваемости графита, например, расплавом чугуна (рис. 3).

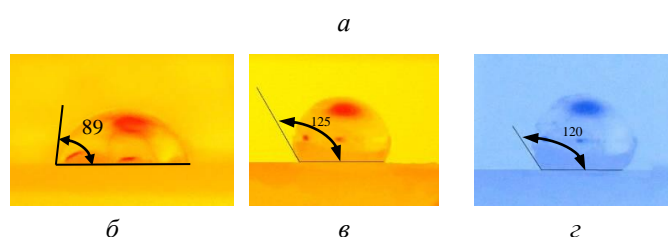
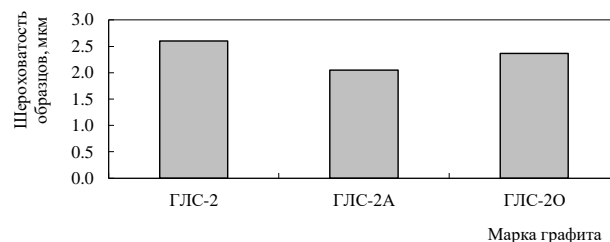


Рис. 3. Шероховатость (а) и смачиваемость (б, в, з) чугуном (температура 1400 °С) графита марок: б – природный (ГЛС-2); в – механоактивированный (ГЛС-2 А); з – химически активированный (ГЛС-2О)

Полученные данные свидетельствуют о том, что краевой угол смачивания чугуном активированных графитов больше 90°, отрицательные значения косинуса угла свидетельствуют о сопротивлении капиллярных сил фильтрации расплава в поры частиц графита. Следовательно, предположение о снижении смачиваемости графита расплавами подтверждается. Поры, образованные лепесточками графита, имеют различный размер и форму. По мере того как поры между лепесточками становятся все меньше, сопротивление проникновению расплава чугуна в них возрастает.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовали влияние различных способов активации на средний размер и микрорельеф частиц графита. Установлено, что размер частиц графита при механоактивации снижается, а при химической активации существенно не изменяется. Однако в ходе химической активации изменяется состояние поверхности частиц на сколах, которое представляет собой полислоистую систему, состоящую из отдельных сложнструктурированных образований типа «розочек», в которых лепестки графита размещены вокруг элемента – армирующего стержня. При этом лепестки графита размещены под разными углами относительно друг друга и имеют различную толщину. Свободное пространство между этими образованиями заполнено частицами графита, лепесточки которых произвольно ориентированы. Уменьшение размера частиц и изменение состояния поверхности частиц, влекущее за собой увеличение их пористости, способствуют тому, что формируется состояние “супергидрофобности” поверхности частиц графита, а

также способствуют сопротивлению капиллярных сил фильтрации расплава в поры частиц графита. Все это приводит к снижению смачиваемости частиц графита расплавом чугуна. Таким образом, механо- и химически активированные графиты могут использоваться в качестве наполнителя противопожарных покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Göttinger M. Characterization of surface properties of carbon black and graphite / M. Göttinger, C. Mehler, W. Peukert // *Annales universitatis Mariae Curie-Skłodowska*. – 2002. – Vol. LVII, №6. – P. 140-157.
2. Nwaogu U.C. Foundry Coating Technology: A Review / U.C. Nwaogu, N.S. Tiedje // *Materials Sciences and Application*. – 2011. – №2. – P. 1143-1160. DOI: 10.4236/msa.2011.28155
3. Martinus Jacobus Haanepen, Frederik Willem Von Piekartz, Yvonnevon Piekartz-Lutgendorff. Foundry coating composition // Pat. 20130032689 US. 2013.
4. Sogabe T. Coating of Graphite by Polyimide and Its Gas Permeability / T. Sogabe, M. Inagaki, T. Ibuki // *Carbon*. – 1992. – Vol. 30, №3. – P. 513-516. DOI: 10.1016/0008-6223(92)90051-W
5. Landis Charles R. Activated carbon foundry sand additives and method of casting metal for reduced VOC emissions // Pat. 5769933 US. 1998.
6. Крушенко Г.Г. Противопожарные покрытия на основе ультрадисперсных порошков / Г.Г. Крушенко, Т.Н. Терскова, П.А. Михалев // *Литейное производство*. – 1982. – №5. – С. 33.
7. Брагина В.И. Обогащение нерудных полезных ископаемых: учеб. пособие. / В.И. Брагина, В.И. Брагин. – Красноярск: ГАЦМиЗ, 1995. – 100 с.
8. Мамина Л.И. Теоретические основы механоактивации формовочных материалов и разработка ресурсосберегающих технологических материалов процессов в литейном производстве: дис. ... д-ра техн. наук. – Красноярск, 1989. – 426 с.
9. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 333 с.
10. Илларионов И.Е. Формовочные материалы и смеси: монография. / И.Е. Илларионов, Ю.П. Васин. – Чебоксары: Изд-во Чуваш. гос. ун-та, 1992. – Ч. 1. – 223 с.
11. The influence of the mechanical activation on the graphite electric conductivity / O.V. Gorbunova, A.V. Vasilevich, O.N. Baklanova et al. // *Procedia Engineering*. – 2015. – Vol. 113. – P. 484-489. DOI: 10.1016/j.proeng.2015.07.340
12. Gribov L.A. Isomorphism in Minerals and Mechanochemistry / L.A. Gribov, V.A. Dementev // *Geochemistry International*. – 2010. – Vol. 48, №4. – P. 403-406. DOI: 10.1134/S0016702910040099
13. Boehm Hanns-Peter. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds / Hanns-Peter Boehm, Ralph Setton, Eberhard Stumpp // *Pure & Appl. Chem*. – 1994. – Vol. 66, №9. – P. 1893-1901. DOI: 10.1515/iupac.66.0942
14. Intercalation and Stitching of Graphite Oxide with Diaminoalkanes / Margarita Herrera-Alonso, Ahmed A. Abdala, Michael J. McAllister et al. // *Langmuir*. – 2007. – №23. – P. 10644-10649. DOI: 10.1021/la0633839
15. Сорокина Н.Е. Интеркалированные соединения графита с кислотами: синтез, свойства, применение: автореф. дис. д-ра хим. наук. – М., 2007. – 46 с.
16. Технология механотермохимического обогащения курейского графита / Т.Р. Гильманшина, Г.А. Королева, В.Н. Баранов, А.А. Ковалева // *Обогащение руд*. – 2017. – №4 (370). – С. 7-11.
17. Исследование параметров скрытокристаллического графита, обработанного различными способами / Т.Р. Гильманшина, С.И. Лыткина, С.А. Худоногов, Д.Ю. Крицкий // *Обогащение руд*. – 2017. – №1 (367). – С. 15-18.
18. Лыткина С.И. Разработка и исследование противопожарных покрытий для чугунолития на основе химически и механохимически активированных графитов: дис. ... канд. техн. наук. – Красноярск, 2013. – 132 с.
19. Воздействие "Фирам-процесса" на расплав чугуна / Э.Б. Тен, Л.З. Киселев, А.В. Козлов и др. // *Литейное производство*. – 1988. – №12. – С. 12-13.
20. Теоретические основы металлургического производства – URL: <http://steeltimes.ru/books/theory/tomp/13/13.php>.

DOI: 10.24892/RIJE/20180403

Perspective Methods of Graphite Quality Improving

Illarionov I.E.

Chuvash State University. I.N. Ulyanov
Cheboksary, Russian Federation
tmiip@rambler.ru

Abstract. The influence of various methods of activation on the graphite particles average size and microrelief of particles has been studied. It has been experimentally proved that the size of graphite particles decreases after the process of mechanoactivation, however graphite particles don't change significantly after being processed by chemical activation. It should be noted that in the course of chemical activation the state of particles

Gilmanshina T.R., Kovaleva A.A.

Siberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation
gtr1977@mail.ru

surface varies on shearing cuts. Particles surface can be described as a poly stratified system, comprising separate complex-structured buildups of the "rosette" type where the graphite petals are located around the reinforcing rod. Moreover, the graphite petals are placed at different angles to each other, and they are of different thickness. The empty space between these buildups is filled with graphite particles, their petals being orien-

tated freely. The particles size decrease and the change in the particles surface state are followed by their porosity increase which in its turn leads to the fact that graphite particles surface becomes "superhydrophobic" and helps the capillary forces resist the filtration of the melt into the pores of graphite particles.

Keywords: graphite, Kureyskoye deposit, chemical activation, mechanoactivation, geometric parameters, carbon materials, nonmetallic minerals.

REFERENCES

1. Götzinger M., Mehler C., Peukert W. Characterization of surface properties of carbon black and graphite, *Annales universitatis Mariae Curie-Sklodowska*, 2002, vol. LVII, no.6, pp. 140-157.
2. Nwaogu U.C., Tiedje N.S. Foundry Coating Technology: A Review, *Materials Sciences and Application*, 2011, no.2, pp. 1143-1160. DOI: 10.4236/msa.2011.28155
3. Martinus Jacobus Haanepen, Frederik Willem Von Piekartz, Yvonnevon Piekartz-Lutgendorff. Foundry coating composition, Patent US 20130032689, 2013.
4. Sogabe T., Inagaki M., Ibuki T. Coating of Graphite by Polyimide and Its Gas Permeability, *Carbon*, 1992, vol.30, no.3, pp. 513-516. DOI: 10.1016/0008-6223(92)90051-W
5. Landis Charles R. Activated carbon foundry sand additives and method of casting metal for reduced VOC emissions, Patent US 5769933, 1998.
6. Krushenko G.G., Terskova T.N., Mikhalev P.A. Nonstick coatings based on ultrafine powders [Protivoprigarnye pokrytiya na osnove ul'tradispersnykh poroshkov], *Liteynoe proizvodstvo [Foundry]*, 1982, no.5, p. 33. (in Russ)
7. Bragina V.I., Bragin V.I. *Obogashchenie nerudnykh poleznykh iskopaemykh: ucheb. posobie* [Enrichment of non-metallic minerals: study guide], Krasnoyarsk, GATsMiZ, 1995, 100 p. (in Russ)
8. Mamina L.I. *Teoreticheskie osnovy mekhanoaktivatsii formovochnykh materialov i razrabotka resursosberegayushchikh tekhnologicheskikh materialov protsessov v liteynom proizvodstve: dis. ... d-ra tekhn. nauk* [Theoretical bases of mechanical activation of molding materials and the development of resource-saving technological materials of processes in the foundry industry: doctoral dissertation], Krasnoyarsk, 1989, 426 p. (in Russ)
9. Avvakumov E.G. *Mekhanicheskie metody aktivatsii khimicheskikh protsessov* [Mechanical methods of activation of chemical processes], Novosibirsk, Science, 1986, 333 p. (in Russ)
10. Illarionov I.E., Vasin Yu.P. *Formovochnye materialy i smesi: monografiya* [Molding materials and mixtures: mono-

graph], Cheboksary, Publishing house Chuvash. state University, 1992, Part 1, 223 p. (in Russ)

11. Gorbunova O.V., Vasilevich A.V., Baklanova O.N. et al. The influence of the mechanical activation on the graphite electric conductivity, *Procedia Engineering*, 2015, vol.113, pp. 484-489. DOI: 10.1016/j.proeng.2015.07.340

12. Gribov L.A., Dementev V.A. Isomorphism in Minerals and Mechanochemistry, *Geochemistry International*, 2010, vol.48, no.4, pp. 403-406. DOI: 10.1134/S0016702910040099

13. Boehm Hanns-Peter, Ralph Setton, Eberhard Stumpp. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds, *Pure & Appl. Chem.*, 1994, vol.66, no.9, pp. 1893-1901. DOI: 10.1515/iupac.66.0942

14. Margarita Herrera-Alonso, Abdala Ahmed A., McAlister Michael J. et al. Intercalation and Stitching of Graphite Oxide with Diaminoalkanes, *Langmuir*, 2007, no.23, pp. 10644-10649. DOI: 10.1021/la0633839

15. Sorokina N.E. *Interkalirovannyye soedineniya grafita s kislotami: sintez, svoystva, primeneniye: avtoref. dis. d-ra khim. nauk* [Intercalated compounds of graphite with acids: synthesis, properties, application: author. dis. Dr. chem. sciences], Moscow, 2007, 46 p. (in Russ)

16. Gilmanshina T.R., Koroleva G.A., Baranov V.N., Kovalev A.A. The Kureyskoye deposit graphite mechano-thermochemical modification technology [Tekhnologiya mekhanotermokhimicheskogo obogashcheniya kureyskogo grafita], *Obogashchenie rud [Enrichment of ores]*, 2017, no.4 (370), p. 7-11. (in Russ) DOI: 10.17580/or.2017.04.02

17. Gilmanshina T.R., Lytkina S.I., Khudonogov S.A., Kritsky D.Yu. Cryptocrystalline graphite properties study following treatment by different methods [Issledovanie parametrov skrytokristallicheskogo grafita, obrabotannogo razlichnymi sposobami], *Obogashchenie rud [Enrichment of ores]*, 2017, no.1 (367), pp. 15-18. (in Russ) DOI: 10.17580/or.2017.01.03

18. Lytkina S.I. *Razrabotka i issledovanie protivoprigarnykh pokrytyi dlya chugunnogo lit'ya na osnove khimicheskoi i mekhanokhimicheskoi aktivirovannykh grafitov: dis. ... kand. tekhn. nauk* [Development and research of nonstick coatings for iron casting on the basis of chemically and mechanochemically activated graphites: PhD dissertation], Krasnoyarsk, 2013, 132 p. (in Russ)

19. Ten E.B., Kiselev L.Z., Kozlov A.V. et al. The impact of the "Firam-process" on the molten iron [Vozdeystvie "Firam-protssessa" na rasplav chuguna], *Liteynoe proizvodstvo [Foundry production]*, 1988, no.12, pp. 12-13. (in Russ)

20. *Teoreticheskie osnovy metallurgicheskogo proizvodstva* [Theoretical foundations of metallurgical production]. Available at: <http://steeltimes.ru/books/theory/tomp/13/13.php>.

Библиографическое описание статьи

Илларионов И.Е. Перспективные способы повышения качества графита / И.Е. Илларионов, Т.Р. Гильманшина, А.А. Ковалева // *Машиностроение: сетевой электронный научный журнал*. – 2018. – Т.6, №4. – С. 13-16. DOI: 10.24892/RIJE/20180403

Reference to article

Illarionov I.E., Gilmanshina T.R., Kovaleva A.A. Perspective methods of graphite quality improving, *Russian Internet Journal of Industrial Engineering*, 2018, vol.6, no.4, pp. 13-16. DOI: 10.24892/RIJE/20180403