

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

УДК 621.785.72

doi: 10.31498/2225-6733.36.2018.142514

© Маслов В.А.¹, Пустовалов Ю.П.², Трофимова Л.А.³, Дан Л.А.⁴

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ ПЕЧИ НА ПОКАЗАТЕЛИ ТЕРМИЧЕСКИ РАСШИРЕННОГО ГРАФИТА

Предложена новая методика исследования динамики движения частиц материала в гравитационно-падающем слое с использованием пьезоэлектрического и электроконтактного датчиков. Это позволяет определять скорость витания частиц железнографитовых отходов, магнитного графита, а также соединений интеркалированного графита и получить обобщенные кривые по результатам термического расширения графита.

Ключевые слова: соединения интеркалированного графита, железнографитовые отходы, магнитный графит, нагрев, реактор, термографенит, витание.

Маслов В.О., Пустовалов Ю.П., Трофимова Л.О., Дан Л.О. Вплив температурного поля печі на показники термічно розширеного графіту. Метою цієї роботи була розробка нової методики визначення швидкості витання часток в залежності від температурного поля печі. Проведено порівняльне дослідження швидкостей руху частинок графіту магнітного, з'єднань інтеркальованого графіту і термографеніта в гравітаційно-падаючому шарі в реакторі. Для електропровідних частинок був розроблений електроконтактний датчик. При потраплянні на датчик частинок графіту, з'єднань інтеркальованого графіту і термографеніта контакт замикався і фіксувався швидкодіючим самописцем. Для неелектропровідних частинок був розроблений п'єзоелектричний датчик, який фіксував момент динамічного торкання частинок. Різниця між двома імпульсами дозволяла визначити час руху частинок. Відстань між положеннями датчика, віднесена до часу, дає швидкість руху частинок. Визначено умови, при яких частки оброблюваних матеріалів досягають швидкості витання. При русі частинок сполук інтеркальованого графіта в високотемпературній зоні відбувається їх термічне розширення з різким збільшенням обсягу частинок і утворенням термографеніта. Виявлено, що до температури 250°C не відбувається термічного розширення з'єднань інтеркальованого графіту. Найбільш інтенсивно температурний фактор проявляється в інтервалі температур 400÷600°C. В інтервалі температур 800÷1000°C термічне розширення з'єднань інтеркальованого графіту завершується. Проведені дослідження в інтервалі температур 300÷1000°C показали істотне зниження швидкості витання часток термографеніта з 0,8 м/с (для з'єднань інтеркальованого графіту) до 0,35 м/с (термографеніта). При цьому насипна щільність матеріалу знижується з 200 кг/м³ (для з'єднань інтеркальованого графіту) до 6 кг/м³ для термографеніта.

Ключові слова: сполуки інтеркальованого графіту, нагрів, реактор, термографеніт, витання.

¹ д-р техн. наук, професор, ГВУЗ «Приазовський державний технічний університет», г. Мариуполь, maslov_v_o@pstu.edu

² науковий співробітник, ГВУЗ «Приазовський державний технічний університет», г. Мариуполь

³ канд. техн. наук, доцент, ГВУЗ «Приазовський державний технічний університет», г. Мариуполь, trofimova.pstu@gmail.com

⁴ канд. техн. наук, доцент, ГВУЗ «Приазовський державний технічний університет», г. Мариуполь, trofimova.pstu@gmail.com

V.O. Maslov, Y.P. Pustovalov, L.O. Trofimova, L.O. Dan. The influence of the temperature field of the oven on the properties of thermally expanded graphite. The purpose of this work was the development of a new method for determining the particles soaring flight velocity as a function of furnace temperature field. A comparative study of graphite magnetic particles motion velocities, intercalated graphite compounds and thermograpfenite in a gravitational-falling layer in a reactor has been made. An electro-contact sensor has been developed for electrically conductive particles. When the graphite particles, intercalated graphite and thermograpfenite compounds hit the sensor, the contact closes and is fixed by a high-speed recorder. For non-conductive particles, a piezoelectric sensor has been developed. It fixed the moment of the particles dynamic tangency. The difference between two pulses made it possible to determine the time of the particles motion. The distance between the sensor positions that is relative to time gives the particles velocity. The conditions under which the particles of the processed materials reach the whirling velocity have been determined. When intercalated graphite compounds particles move in the high-temperature zone, their thermal expansion occurs with a sharp increase in the volume of the particles and thermograpfenite formation. It has been found that the thermal expansion of intercalated graphite compounds does not practically occur below 250°C. The most intense temperature factor is manifested in the temperature range 400÷600°C. In the temperature range 800÷1000°C, the thermal expansion of intercalated graphite compounds is completed. Investigations carried out in the temperature range 300÷1000°C showed a significant decrease in thermograpfenite particles soaring flight velocity from 0,8 m/s (for intercalated graphite compounds) to 0,35 m/s (thermograpfenite). At the same time, the bulk density of the material decreases from 200 kg/m³ for intercalated graphite compounds to 6 kg/m³ for thermograpfenite.

Keywords: *intercalated graphite compounds, Fe-C waste, magnetic graphite, heating, reactor, thermograpfenite, soaring flight.*

Постановка проблеми. Графіт представляє собою універсальне речовина з багатими властивостями. Він знаходить широке застосування в різних галузях промисловості [1, 2]. Дуже цікавими є сполуки інтеркалірованного графіта (СИГ), які після високотемпературної обробки дозволяють отримати термічно розширений графіт. Проблемним є саме отримання термічно розширеного графіта не тільки з чистого графіта, але і з залізографітових відходів металургічного виробництва.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Важливою стадією отримання термографеніта (термічно розширеного графіта) є термообробка сполук інтеркалірованного графіта [3]. Аналіз існуючих методів термообробки СИГ з метою отримання термічно розширеного графіта показує, що в даний час застосовується термообробка в стаціонарному потоці і в зваженому стані [2].

При термообробці в стаціонарному стані висушений СИГ засипають тонким шаром в піддони, які поміщаються в попередньо нагріту піч до температури 800÷1200°C. Для підвищення продуктивності процесу термообробки використовується рухома стрічка [4].

В роботах [5, 6] наведено результати вивчення впливу різних методів термообробки природного графіта, обробаного серною кислотою. Термообробка бисульфатного комплексу здійснювалася в псевдооживленому шарі при температурі попереднього нагріву повітря або азоту до 350÷950°C в лабораторній і випробувальній печі. Отримана об'ємна густина термографеніта становила для лабораторної печі 2,5÷3 кг/м³, а для випробувальної печі – 7÷12 кг/м³. Процес утворення перших частинок термографеніта спостерігався через 25 с після завантаження і закінчувався за 80 с.

В роботі [6] описано установку отримання термографеніта в підіймаючому потоці повітря в режимі пневмотранспорту. Піч представляє вертикальну трубу з полікристалічного графіта, покритою карбідом кремнію. В нижню частину вводиться газовий або масляний факел з температурою не нижче 1000°C. Час перебування графіта в печі – 0,25÷0,5 хв. Об'ємна маса термографеніта становила 0,5÷1 кг/м³.

Проведенний аналіз показує, що загальне час перебування графіта в печі становить 30÷60 мин для щільного шару, 1÷5 мин для псевдооживленого шару і 0,25÷0,50 мин для восходящого потоку.

Авторами [7] пропонується одержання термографеніта в гравітаційно-падаючому шарі, де обробка ведеться в протипотокі в теченні декількох секунд. В цій же роботі досліджено одержання магнітного термографеніта з дисперсних залізографітових відходів металургії.

Осуществлення процесу в гравітаційно-падаючому шарі потребує розгляду не тільки процесу термічного розширення, але і динаміки руху частин оброблюваного матеріалу і готового продукту в реакторі.

Цель статьи – розробка нової методики визначення основного параметра обробки дисперсного матеріалу в гравітаційно-падаючому шарі – швидкості витання частин в залежності від температурного поля печі.

Изложение основного материала. В зв'язі з тим, що процес розширення СИГ здійснюється в гравітаційно-падаючому шарі, дуже важливим параметром є динаміка руху частин, що в межах досягає швидкості витання частин. Від цього параметра буде залежати висота реактора для одержання термографеніта. Тому було проведено порівняльне дослідження швидкостей витання частин графіта магнітного, одержаного з дисперсних залізографітових відходів, СИГ і термографеніта в повітрі.

Для цього був розроблений комплексний датчик. Для електропровідних матеріалів (в даному випадку графіта) використовувався електроконтактний датчик. При попаданні частини графіта або термографеніта на датчик контакт замикався і фіксувався швидкодіючим самописцем. Для неелектропровідних матеріалів (оксидів заліза) використовувався п'єзоелектричний датчик. Частини вихідного матеріалу подавалися порціонно з бункера в вертикальний реактор, де переводилися в розбещене стан. Починалося вільне рух частин, при цьому швидкість збільшувалася за рахунок гравітації до швидкості витання. При ударі частини про п'єзоелектричний датчик утворювалася ЕДС, яка після підсилювача подавалася на швидкодіючий самописець, фіксував момент динамічного касання частин. Такі датчики встановлювалися два. Різниця між двома імпульсами дозволяла визначити час руху частин між цими двома датчиками. Відстань між датчиками, віднесена до часу, дає швидкість руху частин. Помилка вимірювання часу при використанні швидкодіючого самописця становила 0,01 с.

Верхній датчик був розташований на вході в печі, а нижній датчик переміщали вздовж осі реактора і встановлювали на різній відстані від верхнього датчика. Переміщаючи нижній датчик відносно верхнього і вимірюючи час руху частин між датчиками, отримали залежність шляху, пройденого частинками, від часу руху $H = L(\tau)$. Лінійний ділянок одержаної залежності свідечує про досягненні постійної швидкості, т.є. швидкості витання. Продиференціювавши залежність $H = L(\tau)$ по часу отримали залежність швидкості руху від часу або від висоти. Отримані таким чином експериментальні залежності дозволяють визначити час перебування частин в реакторі, а, відповідно, час так званого термошокового нагріву.

На основі дисперсних залізографітових відходів були проведені порівняльні дослідження швидкості витання графіта магнітного і інтеркалірованого графіта.

Результати дослідження (рис. 1) показали, що швидкість витання частин магнітного графіта різної крупності суттєво відрізняється. Найменші частини (+0,05 –0,063 мм) мали швидкість витання 0,78 м/с. З рисунка 1 видно, що з укрупненням частин до (+0,315 –0,4 мм) їх швидкість витання збільшується до 1,59 м/с. Далі збільшення розміру частин до (+0,63 –1,0 мм) і далі призводить до деякого зменшення швидкості витання.

Характерним є той факт, що насипна щільність графіта магнітного дуже сильно залежала від дисперсності. Частини менше 0,05 мм мають максимальну насипну щільність 2060 кг/м³, що обумовлено дуже високим вмістом оксидних частин 90-96% і малим вмістом графітових частин. З збільшенням розміру частин їх кількість збільшується. Результатом цього є зменшення насипної щільності. Так для частин розміром більше 0,2 мм насипна щільність становить менше 400 кг/м³; для частин розміром більше 0,315 мм, відповідно, – менше 300 кг/м³.

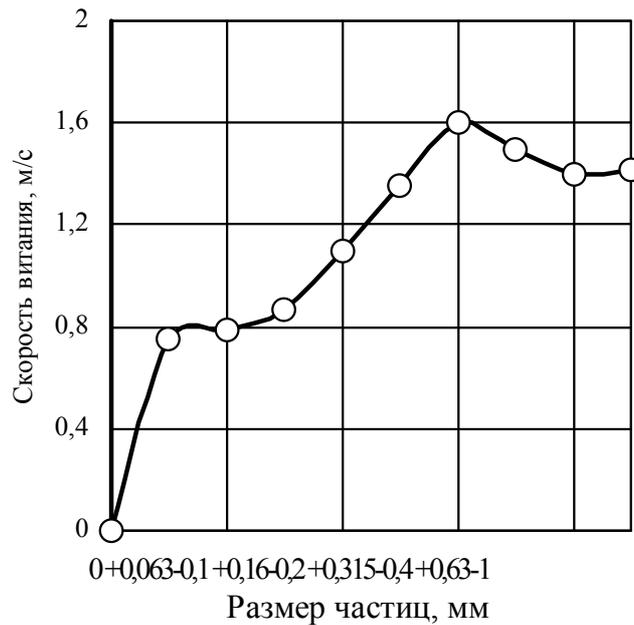


Рис. 1 – Скорость витания частиц графита магнитного в зависимости от дисперсности

После проведения над этим графитом окислительной обработки и получения СИГ были проведены исследования скорости витания и насыпной плотности. Результаты исследований на двух узких фракциях: $-0,5$ мм и $(-2,0+1,0)$ мм показали, что на определенном расстоянии от дозатора ансамбль частиц достигает скорости витания (рис. 2). Для данных частиц это расстояние составляет $0,35$ м. То есть на расстоянии более $0,35$ м от начала движения частицы начинают двигаться с постоянной скоростью – скоростью витания. Для частиц СИГ фракции $-0,5$ мм скорость витания составила $0,91$ м/с, а для частиц фракции $(-2,0+1,0)$ мм – $1,25$ м/с. На основании результатов исследования были получены уравнения движения СИГ при температуре 20°C :

$$h_{-0,5} = -0,287 + 0,91\tau, \text{ м,}$$

$$h_{(-2,0+1,0)} = -0,73 + 1,25\tau, \text{ м,}$$

где h – путь, проходимый частицей СИГ, м; τ – время движения, с.

Подобные исследования были проведены и на других фракциях частиц СИГ. В качестве примера на рис. 3 представлены результаты исследования на одной пробе СИГ. Полученные результаты показывают, что с увеличением дисперсного состава СИГ снижается насыпная плотность, а именно, с 330 кг/м^3 для фракции $-0,05$ мм до 174 кг/м^3 для фракции $+2,0-2,5$ мм. Скорость витания для трех фракций составляет примерно $0,9$ м/с. Лишь для фракции $+1,0-2,0$ мм обнаружено резкое увеличение скорости витания до $1,2$ м/с, что обусловлено, очевидно, парусностью частиц или наличием значительного силикатного вкрапления. Учитывая этот факт, высоту реактора необходимо рассчитывать из условия максимальной скорости витания СИГ – $1,2$ м/с.

Учитывая этот факт, высоту реактора необходимо рассчитывать из условия максимальной скорости витания СИГ – $1,2$ м/с.

Определение скорости витания термографенита, полученного при различном расширении, было проведено по ранее приведенной методике с использованием электроконтактного метода. В качестве исходного материала были использованы образцы термографенита, полученного при различных температурах вспучивания.

Полученные результаты исследования (рис. 4) показывают, что в пределах установки в гравитационно-падающем слое частицы термографенита достигают скорости витания во всем температурном интервале.

Из рисунка следует, что скорость витания и насыпная плотность частиц СИГ и частиц термографенита в исследованном температурном интервале ($400-950^{\circ}\text{C}$) в установке на изо-

скоростном участке следующие: 400°C – 0,57 м/с и 47,2 кг/м³; 50°C, соответственно, – 0,43 м/с и 22,2 кг/м³; 950°C – 0,33 м/с и 6 кг/м³. Для удобства восприятия данные по насыпной плотности в зависимости от температуры вспучивания на графике приведены в полулогарифмических координатах.

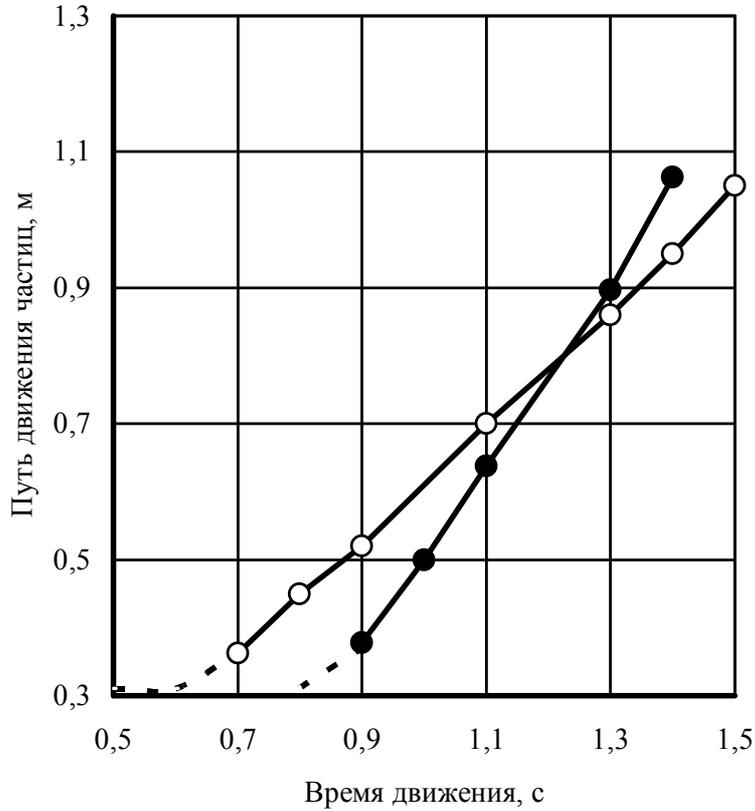


Рис. 2 – Динамика движения СИГ в гравитационно-падающем слое. Размер частиц:
 ● – (–0,5) мм; ○ – (–2,0+1,0) мм

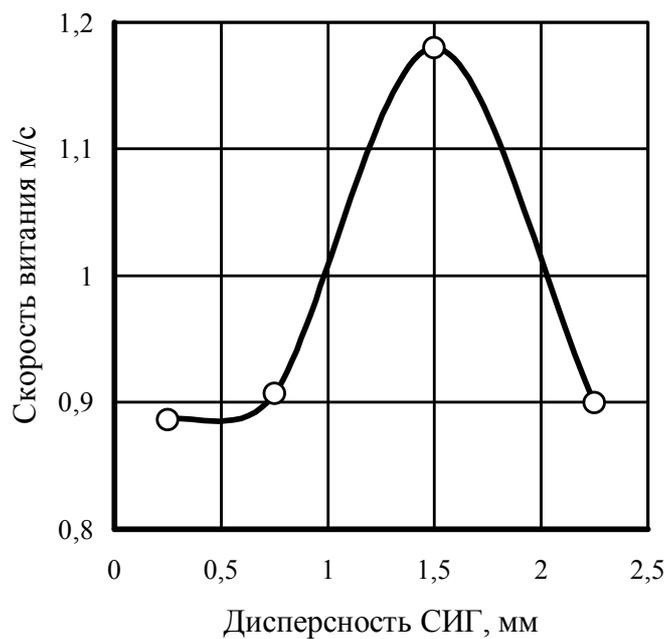


Рис. 3 – Скорость витания частиц СИГ в зависимости от дисперсности

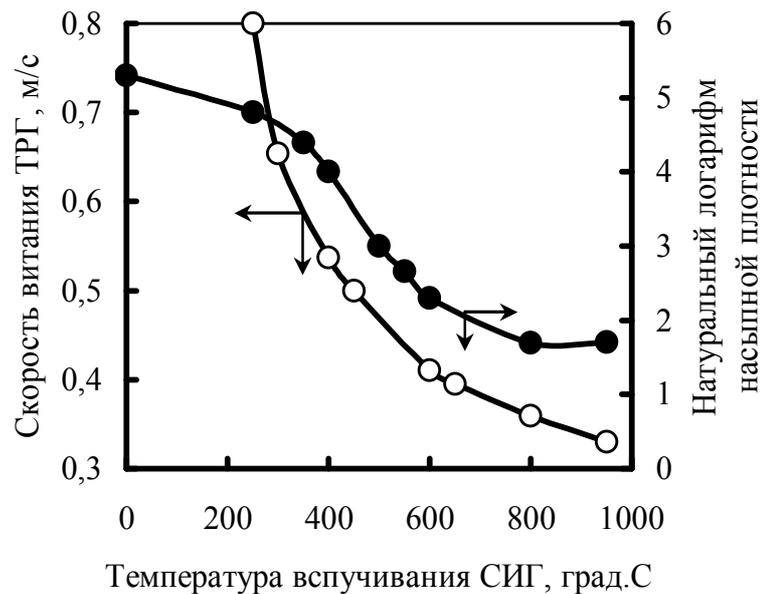


Рис. 4 – Скорость витания и насыпная плотность термографенита в зависимости от температуры вспучивания

Проведенные исследования позволили построить обобщенные кривые по результатам термического расширения (рис. 5). Полученные результаты показывают, что до температуры 250°C практически не происходит расширение СИГ. Наиболее интенсивно температурный фактор ощущается в интервале температур 400÷600°C. В интервале температур 800÷1000°C дополнительного расширения практически не происходит. При полном расширении объемная плотность материала снижается с 335 кг/м³ до 6 кг/м³, т. е. степень расширения составляет 56.

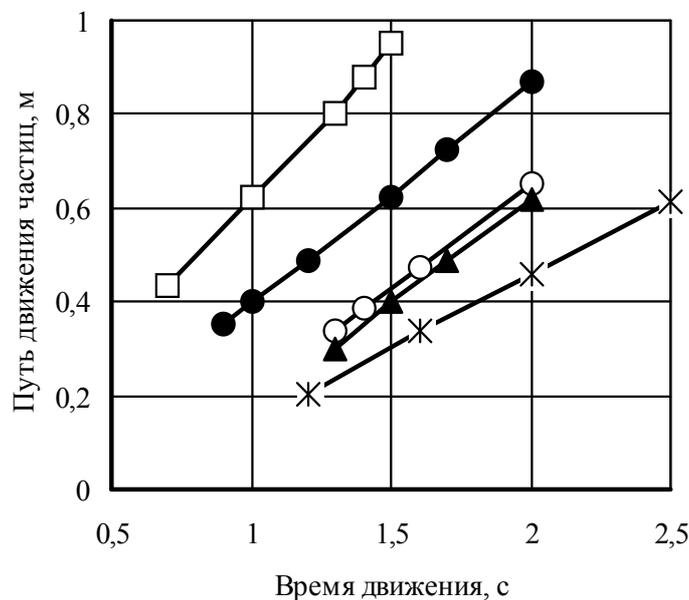


Рис. 5 – Динамика движения термографенита, полученного при температуре: ● – 400°C; ○ – 500°C; ▲ – 600°C; * – 950°C; □ – исходный СИГ

Выводы

1. Предложена новая методика исследования динамики движения частиц материала в гравитационно-падающем слое с использованием пьезоэлектрического и электроконтактного методов, что позволяет определять скорость витания частиц обрабатываемого материала.

2. Выполнены исследования скорости витания частиц магнитного графита и СИГ в гравитационно-падающем слое, что позволяет рассчитать высоту реактора из условий фракционного состава исходного материала.

3. Проведены комплексные исследования скорости витания и насыпной плотности получающегося термографенита в зависимости от температуры термошокового нагрева. На конечной температуре термошокового нагрева был получен термографенит с насыпной плотностью $5\div 6$ кг/м³.

4. Проведенные исследования позволили построить обобщенные кривые по результатам термического расширения в интервале температур $400\div 950^\circ\text{C}$. Полное термическое расширение СИГ в гравитационно-падающем слое достигается при высоте реактора 0,8 м.

Список использованных источников:

1. Уббеладе А.Р. Графит и его кристаллические соединения / А.Р. Уббеладе, Ф.А. Льюис. – М. : Мир, 1965. – 256 с.
2. Физико-химические свойства графита и его соединений / И.Г. Черныш [и др.]. – К. : Наукова думка, 1990. – 200 с.
3. Маслов В.А. Исследование процесса окисления дисперсных железграфитовых отходов с целью получения соединений интеркалирования графита / В.А. Маслов, Ю.П. Пустовалов, Л.А. Трофимова, Л.А. Дан // Вестник Приазовского государственного технического университета. – Мариуполь, 2016. – Вып. 32. – С. 48-53. – (Серия: Технические науки).
4. А. с. 767023 СССР, МКИ С 01 В 31/04. Способ получения расширенного графита / А.Н. Антонов, В.А. Иванов, В.А. Тимонин, С.Д. Федосеев, Л.Ф. Макевнина, В.А. Рыбалов. – № 2610959/23-26; заявл. 09.03.78; опубл. 30.09.80, Бюл. № 36.
5. Махорин К.Е. Вспучивание природного графита, обработанного серной кислотой / К.Е. Махорин, А.П. Кожан, В.В. Веселов // Химическая технология. – 1985. – № 2. – С. 3-6.
6. Вспучивание графита в плотном и взвешенном слоях / К.Е. Махорин, А.П. Кожан, В.В. Веселов, В.Н. Александров // Химическая технология. – 1987. – № 2. – С. 43-49.
7. Возможность получения термографенита с магнитными свойствами из дисперсных железграфитовых отходов металлургии / В.А. Маслов, Ю.П. Пустовалов, Л.А. Трофимова, Л.А. Дан // Вестник Приазовского государственного технического университета. – Мариуполь, 2017. – Вып. 34. – С. 24-30. – (Серия: Технические науки).

References:

1. Ubbelade A.R. *Grafit i ego kristallicheskie soedineniya* [Graphite and its crystalline compounds]. Moscow, Mir Publ., 1965. 256 p. (Rus.)
2. Chernysh I.G., Karpov I.I., Prihod'ko G.P., Shaj V.M. *Fiziko-himicheskie svojstva grafitu i ego soedinenij* [Physical and chemical properties of graphite and its compounds]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1990. 200 p. (Rus.)
3. Maslov V.A., Pustovalov Yu.P., Trofimova L.A., Dan L.A. Issledovanie processa okisleniya dispersnyh zhelezografitovyh othodov s cel'yu polucheniya soedinenij interkalirovaniya grafitu [The study of oxidation process of dispersed Fe-C containing waste to obtain intercalation compounds of graphite]. *Visnik Priazov'skogo derzhavnogo tekhnichnogo universitetu. Serija: Tekhnicheskie nauki – Reporter of the Priazovskyi State Technical University. Section: Technical Science*, 2016, vol. 32, pp. 48-53. (Rus.)
4. Antonov A.N., Ivanov V.A., Timonin V.A., Fedoseev S.D., Makevnina L.F., Rybalov V.A. *Sposob poluchenija rasshirennogo grafitu* [Method for obtaining expanded graphite]. Patent USSR, no. 767023, 1980. (Rus.)
5. Mahorin K.E., Kozhan A.P., Veselov V.V. Vspuchivanie prirodnogo grafitu, obrabotannogo sernoj kislotoj [Extrusion of natural graphite treated with sulfuric acid]. *Himicheskaja tehnologija – Chemical Technology*, 1985, no. 2, pp. 3-6. (Rus.)
6. Mahorin K.E., Kozhan A.P., Veselov V.V., Aleksandrov V.N. Vspuchivanie grafitu v plotnom i vzveshennom slojah [Graphite swelling in dense and suspended layers]. *Himicheskaja tehnologija – Chemical Technology*, 1987, no. 2, pp. 43-49. (Rus.)
7. Maslov V.A., Pustovalov Yu.P., Trofimova L.A., Dan L.A. Vozmozhnost' poluchenija termografitu s magnitnymi svojstvami iz dispersnyh zhelezografitovyh othodov metallurgii [The

possibility of obtaining thermogranite with magnetic properties from dispersed iron-graphite waste metallurgy]. *Visnik Priazovs'kogo derzhavnogo tekhnichnogo universitetu. Serija: Tekhnicheskie nauki – Reporter of the Priazovskyi State Technical University. Section: Technical Science*, 2017, vol. 34, pp. 24-30. (Rus.)

Рецензент: В.Б.Семакова
канд. техн. наук, доц., ГВУЗ «ПГТУ»

Статья поступила 09.02.2018

УДК 621.785:669.15-194.2

doi: 10.31498/2225-6733.36.2018.142515

© Ткаченко І.Ф.¹, Мірошніченко В.І.², Гаврилова В.Г.³

КЕРУВАННЯ МОРФОЛОГІЄЮ ГРАФІТОВОЇ ФАЗИ У ПРОМИСЛОВИХ СІРИХ ЧАВУНАХ З ЗАСТОСУВАННЯМ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ

На підставі раніше отриманих теоретичних та експериментальних даних було досліджено вплив умов ізотермічних витримок при нагріванні на морфологію графітової фази (ГФ) сірих та високоміцних перлітових промислових чавунів. Встановлено два варіанти впливу температури ізотермічної витримки на морфологію ГФ: 1) часткове або повне розчинення існуючих пластин ГФ з утворенням «розірваних»: пластин разом з укрупненими сферичними частинками ГФ, мережі тонких прошарків ГФ по межах феритових зерен; 2) нарощування розмірів існуючих виділень ГФ вздовж всіх поверхонь пластин ГФ та на окремих локальних ділянках поверхонь графітових частинок сферичної морфології. Показано суттєве підвищення спротиву ударному руйнуванню всіх досліджених чавунів. Отримані результати пояснено одночасним розвитком процесів: розпаду цементиту перлітової матриці з подальшим виділенням нових дрібних кристалів ГФ у вигляді сферичних ізольованих частинок або на поверхнях існуючих кристалів ГФ, як на субстраті; коагуляції та сфероїдизації існуючих пластин ГФ; утворення зародків феритових зерен на межах розподілу частинки ГФ/матриця.

Ключові слова: сірі та високоміцні перлітові промислові чавуни, ізотермічна витримка при нагріванні, морфологія графітової фази, спротив ударному руйнуванню.

Ткаченко И.Ф., Мирошниченко В.И., Гаврилова В.Г. Управление морфологией графитовой фазы в серых чугунах с применением термической обработки. Изучено влияние изотермических выдержек при нагреве на морфологию графитовой фазы (ГФ) в промышленных серых и высокопрочных чугунах. Выявлено два варианта такого влияния: 1) частичное растворение пластин ГФ с образованием «разорванных»: тонких пластин, содержащих отдельные крупные сферические частицы ГФ; «сетки» тонких прослоек ГФ на границах зерен феррита; 2) прирост: общей толщины существующих пластин ГФ или размеров исходных сферических частиц ГФ на отдельных локальных участках их поверхностей. Установлено значительное повышение ударной вязкости всех изученных чугунов.

Ключевые слова: промышленные серые и высокопрочные перлитные чугуны, изотермическая выдержка при нагреве, морфология графитовой фазы, ударная вязкость.

I.F. Tkachenko, V.I. Miroshnichenko, V.G. GavriloVA. Control of graphite phase morphology in gray cast irons by heat treatment. Based on the previously obtained theoretic-

¹ д-р техн. наук, професор, ДВНЗ «Приазовський державний технічний університет», м. Маріуполь

² ст. викладач, ДВНЗ «Приазовський державний технічний університет», м. Маріуполь

³ канд. техн. наук, доцент, ДВНЗ «Приазовський державний технічний університет», м. Маріуполь