

# ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА

*У цій статті досліджується вплив різних факторів на деякі фізико-механичні, теплофізичні властивості шаруватих сполук графіту, які є найбільш важливими для застосування в ливарному виробництві, а саме для утеплення додатків при литті великих відливок, а також при литті металів та сплавів з великим коефіцієнтом усадки*

*Ключові слова: шаруваті сполуки графіту, інтеркаляція, акцепторні сполуки графіту, галогеніди*

*В данной работе исследовалось влияние различных факторов на некоторые физико-механические, теплофизические свойства слоистых соединений графита, которые наиболее важны для применения в литейном производстве, а именно для утепления прибылей при литье крупных отливок, а также при литье металлов и сплавов с большим коэффициентом усадки*

*Ключевые слова: слоистые соединения графита, интеркаляция, акцепторные соединения графита, галогениды*

**А. Н. Довгаль\***

**А. А. Костиков**

Кандидат физико-математических наук, доцент\*

Контактный тел.: 067-702-59-82

E-mail: al\_kost\_63@mail.ru

**А. А. Кузнецов**

Кандидат химических наук, доцент

Контактный тел.: 050-597-45-46

**В. Н. Черномаз**

Кандидат физико-математических наук, доцент,

заведующий кафедрой

Контактный тел.: 0626-41-69-56

E-mail: pm@dgma.donetsk.ua

\*Кафедра прикладной математики

Донбасская государственная

машиностроительная академия

ул. Шкадинова, 72, г. Краматорск,

Донецкая обл., Украина, 84313

## 1. Введение

Многие соединения с анизотропными слоистыми структурами (типичным представителем которых является графит), в которых силы связи между частицами внутри слоя намного больше, чем между слоями, способны образовывать соединения нового типа за счет внедрения различных веществ в межслоевые пространства.

В настоящее время известно много веществ (металлов, сплавов, галогенидов металлов, оксидов), способных внедряться в решетку графита с образованием новых соединений, которые называются слоистыми соединениями графита (ССГ).

ССГ катализируют различные процессы в химическом производстве [1, 2]; они являются хорошими проводниками электричества, могут применяться в качестве катодных материалов в химических источниках тока [3]. Перспективным является использование ССГ в системах, предназначенных для хранения тепловой энергии (в качестве теплоизоляторов жидкого металла и других материалов, работающих при температурах 2000°C [4]), применение их в качестве добавок для улучшения физико-механических свойств некоторых видов абразивных материалов и порошковых сталей [5].

## 2. Методика и результаты исследований

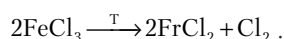
В качестве объектов исследования физико-механических свойств были взяты ССГ акцепторного типа, в

которых интеркалантами являлись серная и азотная кислоты, аммиак, а также ССГ, в которых интеркалантами являлись галогениды некоторых переходных металлов [6]. Наибольший интерес при применении ССГ в литейном производстве представляют следующие физико-механические параметры: относительное удлинение, коэффициент термического расширения (КТР) образцов ССГ при различных температурах, а также влияние температуры на коэффициент теплопередачи ССГ.

Очень важным является исследование влияния температуры на относительное удлинение ССГ. Однако следует отметить, что ССГ акцепторного типа, в которых в качестве интеркалантов находятся вещества, способные при термоударе приводить к разрушению образцов, не представляют значительного интереса для исследования относительного удлинения образцов ССГ при различных температурах. Поэтому нами в качестве объектов исследования были выбраны ССГ, в которых интеркалантами являлись галогениды некоторых переходных металлов, а именно хлориды меди и железа. Результаты исследования представлены на рис.1. Полученные результаты свидетельствуют о том, что с повышением температуры относительное удлинение образцов ССГ, содержащих галогениды металлов, резко возрастает до температуры порядка 650-700°C. Дальнейшее повышение температуры приводит к заметному изменению зависимости относительного удлинения от температуры для ССГ с FeCl<sub>3</sub> и CuCl<sub>2</sub>. Для слоистого соединения графита общей формулы C<sub>77</sub>FeCl<sub>3</sub> при температуре выше 700°C наблюдается

максимальное относительное удлинение образца ССГ, свидетельствующее о невозможности дальнейшего расширения вследствие полного выхода интеркаланта из межплоскостного пространства образца графита.

Для образцов ССГ, содержащих в качестве интеркаланта FeCl<sub>3</sub>, характер изменения относительного удлинения образца от температуры связан с тем, что при температурах выше 600<sup>0</sup>С в межплоскостном пространстве ССГ протекает реакция, сопровождающаяся выделением газообразных продуктов:



Выделение газообразного продукта приводит к частичному разрушению образца и соответственно к уменьшению относительного удлинения в осевом направлении.

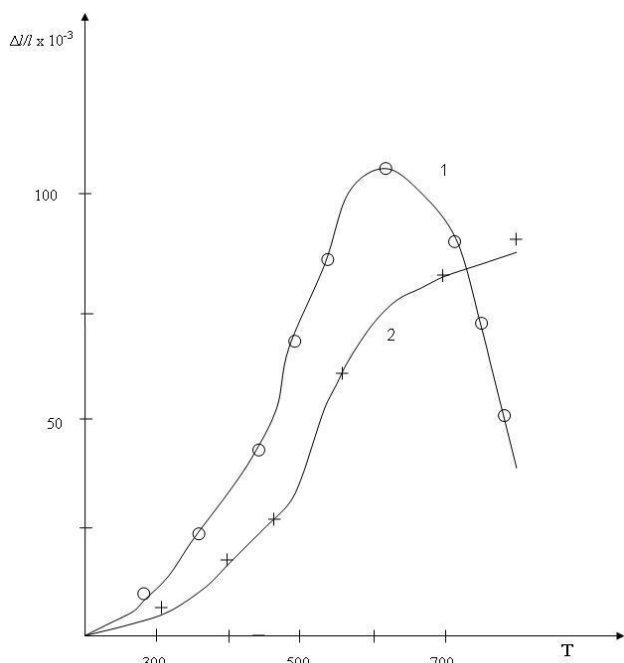


Рис. 1. Зависимость относительного удлинения Δl/l в осевом направлении образцов ССГ от температуры: 1 – FeCl<sub>3</sub>; 2 – CuCl<sub>2</sub>

Из полученных данных следует, что возможно использовать ССГ для литейных стержней при литье металлов с большим коэффициентом усадки, так как эти стержни являются податливыми и будут способствовать снижению внутренних напряжений в металле отливки, возникающих при кристаллизации данных металлов и сплавов. Однако следует заметить, что в качестве интеркаланта в данных ССГ следует использовать те галогениды переходных металлов, которые при высоких температурах не образуют газообразных веществ, например CuCl<sub>2</sub>.

Далее нами было исследовано влияние различных факторов на коэффициент термического расширения. Для данных исследований были использованы ССГ двух типов: акцепторного типа с интеркалантами, образующими газообразные продукты при термоударе и ССГ с галогенидами переходных металлов. Исследовалось влияние следующих факторов: природы ин-

теркаланта, концентрации окислителей при синтезе интеркалантов акцепторного типа, размера частиц графита и температуры.

В табл. 1 приведены значения коэффициентов термического расширения некоторых ССГ с хлоридами металлов.

Таблица 1

Коэффициенты термического расширения некоторых ССГ с хлоридами металлов

Соединение	Степень	Коэффициент термического расширения	Температура
C <sub>77</sub> FeCl <sub>3</sub>	1	70	530-590
	2	19,7	600-820
C <sub>65</sub> CuCl <sub>2</sub>	1	11,7	290-540
	2	26,5	550-590

В зависимости от ступеней насыщения слоистых соединений графита интеркалантами можно различать соединения ССГ первой, второй, третьей и так далее ступеней. На рис. 2 приведена схема образования слоистых соединений графита различных ступеней.

Как видно из табл. 1, чем более вещества интеркалировано в пространство между слоями кристаллической решетки графита тем больше степень расширения ССГ при термическом ударе.

Увеличение коэффициента термического расширения способствует улучшению теплоизоляционных свойств этого материала. Полученные данные свидетельствуют о том, что для получения ССГ с высоким коэффициентом термического расширения лучше использовать в качестве интеркалантов соединения, способные при высоких температурах выделять газообразные вещества, например FeCl<sub>3</sub>.

Нами было экспериментально определено значение коэффициента теплопроводности для ССГ, который оказался равный 0,016-0,022 Вт/(м.град.) Если сравнить эти данные с данными по другим теплоизоляционным материалам, то видно, что ССГ при вспенивании имеют коэффициент теплопроводности на порядок меньше, чем например для вспученного перлита. Основным параметром, влияющим на технологические свойства теплоизолирующих присыпок является коэффициент термического расширения. Поэтому мы в основном исследуем влияние различных параметров на коэффициент термического расширения слоистых соединений графита. Большое значение имеет размер частиц исходного графита. Наибольший коэффициент термического расширения характерен для слоистых соединений графита, полученных из крупно-кристаллического графита. Полученные данные приведены в табл. 2. Анализ данных показывает, что у крупнокристаллического графита меньше дефектов кристаллической структуры и интеркаланты легко проникают в межплоскостное пространство кристаллической решетки графита.

При содержании частиц графита меньше 0,05 мм коэффициент термического расширения слоистых соединений графита резко уменьшается.

Существенное влияние на коэффициент термического расширения ССГ имеет и концентрация окислителя, используемого при синтезе. Нами исследовалось влияние концентрации окислителя на коэффициент

термического расширения ССГ акцепторного типа. Для этой цели нами были синтезированы ССГ с серной кислотой в качестве интеркаланта и различным содержанием окислителя – хромового ангидрида CrO<sub>3</sub>. Коэффициент термического расширения полученных образцов определялся при температуре 900<sup>o</sup>C. На рис. 3 приведено влияние концентрации шестивалентного хрома, в пересчете на CrO<sub>3</sub> на коэффициент термического расширения.

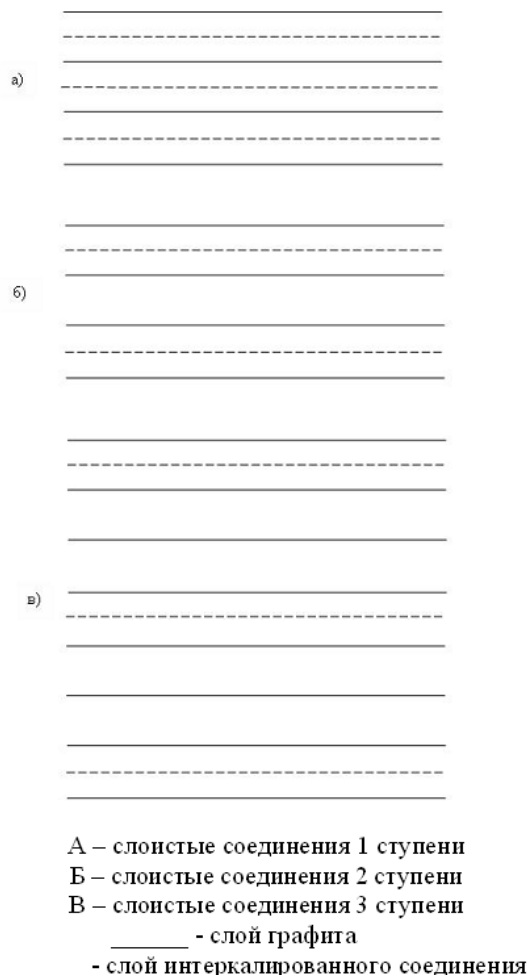


Рис. 2. Схема строения слоистых соединений графита различных ступеней насыщения

Таблица 2

Влияние размера частиц исходного графита на коэффициент термического расширения ССГ

Размер частиц графита, мм	Коэффициент термического расширения. см <sup>3</sup> /г
0,315-0,2	22
0,2-0,16	18
0,16-0,1	16
0,1-0,063	8,4
0,063-0,05	3,2
Менее 0,05	1,5

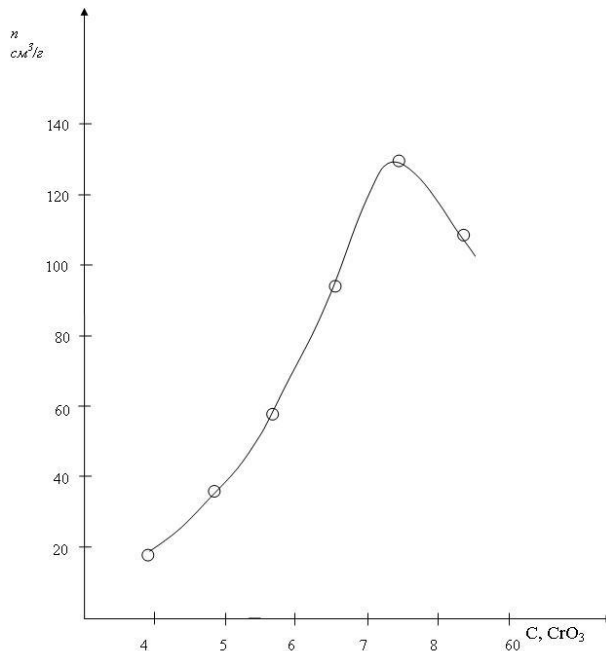


Рис. 3. Зависимость коэффициента термического расширения от концентрации окислителя

Как видно из рисунка, эта зависимость проходит через максимум. Увеличение окислителя вначале способствует увеличению интеркаланта в графите, так как при окислении последнего образуются на кристаллической решетке различные функциональные группы (карбонильные, спиртовые альдегидные и др.) которые способствуют удержанию различных соединений в межплоскостном пространстве графита. При больших концентрациях окислителя происходит глубокое окисление графита, приводящее к разрушению кристаллической решетки последнего.

Для нейтрализации избытка серной кислоты при синтезе бисульфата графита (ССГ с интеркалантом H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) используется оксид магния. Изменение расхода магnezита также существенно отражается на расширяющей способности ССГ. Зависимость коэффициента термического расширения от расхода магnezита описывается кривой, аналогичной изображенной на рис.3, с максимумом в области 40 ± 2 г. на 100 г. графита. Уменьшение значений коэффициента расширения при расходе магnezита более 40г. обусловлено вероятно тем, что на поверхности частиц графита при этом присутствует некоторое количество свободной серной кислоты, при нейтрализации которой поднимается температура на поверхности графита, что приводит к выбросу интеркаланта в окружающую среду. Судя по имеющимся в литературе данным коэффициент термического расширения ССГ зависит от конечной температуры его вспенивания.

В табл. 3 приведена зависимость коэффициента расширения ССГ от температуры.

Эти данные показывают, что чем выше температура металла, на который засыпается ССГ, тем выше теплоизолирующие свойства засыпки.

Проведенные исследования по изучению влияния различных факторов на коэффициент термического расширения показали также, что для слоистых соединений акцепторного типа существенное значение

имеют условия хранения ССГ. Как видно из рис.4 , при хранении образцов ССГ на открытом воздухе резко падает коэффициент термического расширения при воздействии на образец ССГ высокой температуры, в то время как при хранении ССГ в герметической таре сроки хранения практически не влияют на коэффициент термического расширения ССГ при термоударе. Это связано с тем, что в данных соединениях ССГ химическая связь между молекулами интеркаланта и атомами углерода в межплоскостном пространстве графитовой сетки довольно слаба, что способствует постепенному уходу газообразных молекул интеркаланта в атмосферу, т.е. превращению ССГ в обычный графит.

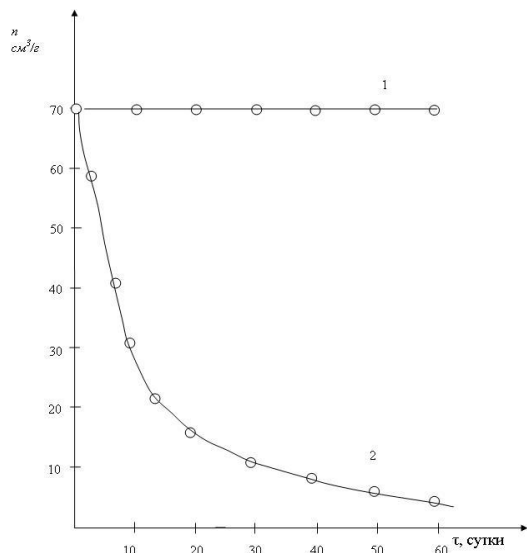


Рис. 4. Зависимость коэффициента термического расширения от времени хранения ССГ: 1) при хранении в герметичном состоянии; 2) при хранении на открытом воздухе

Таблица 3

Влияние температуры на коэффициент расширения ССГ

Температура °С	500	700	900	1100	1200	1280
Коэффициент термического расширения, см³/г	2	25	50	70	90	100

В то же время в герметичной таре также протекает процесс перехода газообразных интеркалантов из плоскостного пространства ССГ. В результате этого над ССГ образуется некоторое избыточное давление интеркаланта, которое смещает равновесие в сторону образования ССГ, т.е. прекращает выход интеркаланта из межплоскостного пространства.

### 3. Выводы

1. Проведенные исследования показали, что наиболее перспективными ССГ для применения в литейном производстве являются ССГ акценторного типа вследствие более высокого коэффициента термического расширения.
2. Для противопригарных покрытий наибольший интерес представляют ССГ с галогенидами металлов, имеющими значительно меньший коэффициент термического расширения, так как слишком большое выделение газообразных продуктов при разрушении ССГ может приводить к образованию газовых раковин на теле отливки.
3. ССГ любого типа, которые могут найти применение в литейном производстве, следует хранить в герметической таре вследствие выхода молекул интеркаланта в атмосферу.

### Литература

1. Шулепов, С.В. Физика углеграфитовых материалов [Текст] / С.В.Шулепов. – М. : Металлургия, 1972. – 256 с.
2. Убеллоде, А.Р. Графит и его кристаллические соединения [Текст] / А.Р. Убеллоде, Ф.А.Льюис. – М. : Мир, 1965. – 265 с.
3. Вольгин, М.Е. Вопросы механизма каталитического действия слоистых соединений графита [Текст] / М.Е.Вольгин, Ю.Н.Новиков // Механизм катализа. Ч.2. Методы исследования каталитических реакций. – Новосибирск ; Наука, 1984. – С.100-112
4. Вейнова, О.А. Способ теплоизоляции зеркала металла прибылей крупных стальных отливок [Текст] / О.А.Вейнова, А.А.Костиков, А.А.Кузнецов // Литейное производство. – 2011. – №9 – С.9-11.
5. Новиков, Ю.Н. Синтез и исследование слоистых соединений графита с переходными металлами и их солями : автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М.,1971. – 19 с.
6. Довгаль, А.Н. Слоистые соединения графита [Текст] / А. Н. Довгаль, А. А. Костиков, А. А. Кузнецов, В. Н. Черномаз // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – №6/5(60) – С.32-39.

### Abstracts

*In this paper physical, mechanical and thermophysical properties of lamellar graphite compounds with various intercalants have been studied as a function of temperature and oxidants.*

*The focus of the study was the influence of various factors on lamellar graphite compounds parameters, namely: elongation of samples, thermal expansion coefficient, thermal conductivity. The following factors have been considered: oxidant concentration in the synthesis of lamellar graphite compounds, the particle size of graphite, temperature of thermal expansion, nature of the intercalant.*

*It has been shown that in foundry, namely in the heat insulation of casting heads and destruction of molding sand the acceptor graphite compounds are the most perspective (namely, bisulphate graphite and ammoniate).*

*While preparation of mold core for metal casting with a large shrinkage lamellar graphite compounds with halides are the most prospective. The applying of lamellar graphite compounds in the foundry decreases metal consumption, improves core knockout and quality of metal with a large shrinkage*

**Keywords:** lamellar graphite compounds, intercalation, acceptor graphite compounds, halides

УДК 669.017: 621.77

# ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ ТЕРМОЗМІЦНЕНОГО АРМАТУРНОГО ПРОКАТУ В ПОТОЦІ ДРІБНОСОРТОВОГО СТАНУ

*В статті описані дослідження структури та властивостей термозміцненого арматурного прокату марки СтЗТРпс у потоці безперервних прокатних станів з використанням способу переривистого гартування. Обґрунтовані можливості використання термічного зміцнення для вдосконалення технології виготовлення арматурного прокату*

**Ключові слова:** структура, термозміцнений арматурний прокат, переривисте гартування

*В статье описано исследование структуры и свойств термоупрочненного арматурного проката марки СтЗТРпс в потоке непрерывных прокатных станів с использованием способа прерывистой закалки. Обоснованы возможности использования термического упрочнения для усовершенствования технологии изготовления арматурного проката*

**Ключевые слова:** структура, термоупрочненный арматурный прокат, прерывистая закалка

**Д. Ю. Ключев**

Кандидат технічних наук

Кафедра металургійних технологій\*

Контактний тел.: +38 (097) 582-44-55

**С. Б. Комлев**

Заст. начальника цеху з технології, СПЦ №2 ПАТ «АМКР»

м. Кривий Ріг, вул.Орджонікідзе, 1

Контактний тел.: +38(056)4993333

**С. О. Мацишин**

Аспірант, асистент кафедри

Кафедра обробки металів тиском та

металургійного обладнання\*

Контактний тел.: +38 (067) 190-52-31

E-mail: sergej.macyshin@inbox.ru

\*ДВНЗ «Криворізький національний університет»

вул. 22-ого Партз'їзду, 11, м. Кривий Ріг, Україна, 50027

## 1. Вступ

Підвищення якості продукції є одним з основних завдань металургійного виробництва, послідовне вирішення якого здатне забезпечити його продукції необхідну конкурентоспроможність. Вирішення цих завдань міститься в розробці та освоєнні нових та вдосконалених існуючих технологій термозміцнення прокату, що забезпечать підвищення керованості процесом формування фізико-механічних та споживчих властивостей продукції металургійного виробництва.

## 2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Аналіз літератури свідчить про те, що існує багато інформації стосовно термічного зміцнення прокату [1-5]. Однак, щодо формування структури та властивостей термозміцненого арматурного прокату із застосуванням переривистого гартування у сучасній літературі

освітлено недостатньо. Відсутність даних, що визначила ся останнім часом стосовно закономірності формування структури та властивостей при розпаді переохолодженого аустеніту, після переривання інтенсивного охолодження, при використанні способів переривистого гартування арматурного прокату, стало чинником, стримуючим розвиток технології виробництва цього виду прокату.

У зв'язку з цим проведення досліджень є завданням актуальним, оскільки це дає можливість досягти нових технологічних рішень при виробництві арматурного прокату, що забезпечують як підвищену керованість процесом формування структури і властивостей прокату, так і можливість надання йому додаткових споживчих властивостей.

## 3. Мета та задачі дослідження

Метою даної роботи є дослідження структури та властивостей термозміцненого арматурного прокату