

Б. Сулковский¹ (✉), Г. Бочкал¹, П. Палка¹, Г. Мровка-Новотник²

¹ Кафедра инжиниринга цветных металлов, факультет цветных металлов, Университет науки и технологий Горно-металлургической академии, г. Краков, Польша

² Кафедра материаловедения, Жешувский технологический университет, г. Жешув, Польша

УДК 548.735.182:[52-334.2+532.64

ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ГРАФИТОВ НА ИХ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СМАЧИВАЕМОСТЬ

При изготовлении отливок из титана, никеля, цинка, меди и многих других металлических сплавов используются графитовые формы. Использование графитовых форм имеет множество преимуществ: отсутствие необходимости в смазке или в нанесении слоев покрытий, высокая скорость охлаждения, простота изготовления сложных форм. Однако для изготовления высококачественных отливок необходим графит с хорошими механическими свойствами и высоким коэффициентом теплопередачи. Поскольку нет возможности менять химический состав графитовых форм, наиболее важным фактором, влияющим на свойства форм, является сам производственный процесс их изготовления. В данной работе были исследованы механические свойства двух типов графита. Графит производили с использованием разных технологических процессов. Один из них является типичным процессом производства графита из изотропного кокса, второй процесс представляет собой производство графита электролитическим методом. Исследования заключались в механических испытаниях, а также в изучении структуры с помощью сканирующего электронного микроскопа. Химический анализ проводили с помощью рентгеноспектрального анализатора на основе метода энергетической дисперсии. Дополнительно проводили фазовый анализ с помощью метода рентгеновской дифракции (XRD). Для исследования механических свойств были проведены испытания по определению показателя предела прочности при сжатии и изгибе в трех точках при комнатной температуре. Было обнаружено, что пористость графита является главным параметром, от которого зависят его механические свойства. Кроме того, было обнаружено, что механическая анизотропия графита является следствием способа его производства, причем размер и распределение пор играют в этом важную роль.

Ключевые слова: графит, механические свойства, формы для литья.

ВВЕДЕНИЕ

Графит — очень интересный материал, используемый во многих областях. Он обладает высокими термостойкостью и проводимостью, а также возможностью нанесения покрытий. Вследствие определенных технологических приемов производства графит обладает высокой пористостью, что является недостатком, так как влияет на качество покрытий и конечные механические свойства металлических отливок. Графит характеризуется низкими показателями механических свойств, однако имеет способность к накоплению кинетической энергии, а также устойчивость к растрескиванию

при производстве крупных элементов. Поэтому графит обычно используют для изготовления форм для литья металлов.

Графитовые формы широко используют в металлургии для производства отливок из разных металлических сплавов, таких как титан, медь, никель, железо, цинк и многих других [1–4]. Производство графита происходит в несколько этапов. Первый этап — изготовление порошка графита: сырье дробят, измельчают и смешивают. На следующем этапе формуют изделие. Формование может быть достигнуто с помощью холодного изостатического прессования, экструзии, формования под давлением, формования путем заполнения или уплотнения [4–8]. Следующими этапами являются обжиг в печи при высокой температуре (обычно около 1000–1200 °C) без воздуха и графитизация, когда графит подвергается воздействию очень высоких температур (около 2500–3000 °C) без кислорода. В процессе графитизации пористость графита снижается путем пропитки разными



Б. Сулковский
E-mail: bartosz.sulkowski@agh.edu.pl

веществами [5]. Из готового графита, представляющего собой, как правило, блоки или стержни, изготавливают разные формы путем фрезерования блоков, уплотнения с использованием шаблонов и нанесения футеровки, при которой выплавляемую литейную модель футеруют графитовой оболочкой. Однако физические свойства графита являются очень важным фактором в вопросе изготовления высококачественных форм для производства отливок. В данной работе исследованы два типа графита: изотропный графит S1 (получен в ходе обычного процесса производства графита из изотропного кокса) и электрографит S2 (получен с помощью электролитической технологии) [5]. Механические свойства графита для изготовления форм для литья металлов очень важны, поскольку материал должен выдерживать высокие температурные градиенты и нагрузки, возникающие при усадке литья. Графит, получаемый в ходе обычного технологического процесса с графитизацией, имеет предел прочности при разрыве около 30 МПа [1–3]. Этот показатель можно улучшить путем увеличения плотности и получить предел прочности при разрыве 83 МПа. Однако повышение плотности графита и использование дополнительных методов графитизации ведут к росту стоимости конечного продукта. Необходимо разработать другие методы производства графита, использование которых приведет к снижению производственных затрат с сохранением хороших показателей механических свойств.

Основная цель данного исследования — оценка влияния технологических приемов производственного процесса на механические свойства двух типов графитов.

Механические свойства оценивали с помощью определения показателя предела прочности при сжатии и изгибе в трех точках при комнатной температуре. Микроструктуру исследуемого графита изучали с помощью электронного микроскопа.

МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ

Образцы для определения механических свойств изготовили из двух типов графитов S1 и S2, обладающих разными показателями пористости. Графит был предоставлен производителем в виде стержней. Для проведения испытаний по определению показателей предела прочности при разрыве (по стандарту PN-57/H-04320) изготавливали образцы размером 5×5×10 мм, а для определения показателя предела прочности при изгибе в трех точках (по стандарту PN-EN ISO 7438) — образцы размером 5×5×55 мм. Схема испытания для определения показателя предела прочности при изгибе в трех точках показана на рис. 1.

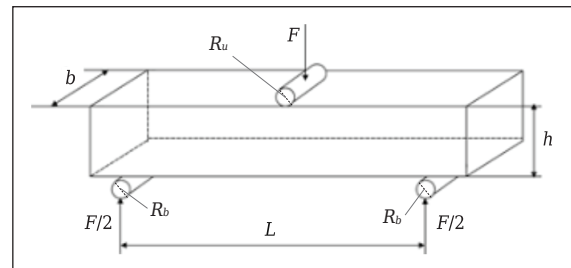


Рис. 1. Схема испытания для определения показателя предела прочности при изгибе в трех точках: F — усилие, Н; L — расстояние между точками посередине нижних опор, мм; b — ширина образца, мм; h — высота образца, мм; R_u — радиус верхнего стержня, мм; R_b — радиус нижних стержней, мм

Нагрузку σ_g рассчитывали с помощью уравнения:

$$\sigma_g = 3 \cdot F \cdot L / 2 \cdot b \cdot h^2.$$

В данном исследовании применяли установку для проведения испытаний на определение предела прочности при изгибе в трех точках со следующими параметрами $L = 28$ мм, $R_u = 3,5$ мм и $R_b = 7$ мм. Испытания проводили при комнатной температуре до разрушения образцов на испытательной машине марки Instron 5566, США. Скорость деформации составляла 10^{-3} с $^{-1}$, а скорость поперечины в ходе проведения испытания на определение предела прочности при изгибе в трех точках составляла $5 \cdot 10^{-2}$ мм/с. Для структурных исследований образцы шлифовали с помощью наждачной бумаги с показателем зернистости до 4000. Растровый электронный микроскоп марки Hitachi 3400 SN (SEM), Япония, использовали для исследований микроструктуры, а также для проведения химического анализа с помощью рентгеноспектрального анализатора на основе метода энергетической дисперсии (EDS), работающего при 20 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показан фазовый анализ двух исследованных типов графита. Анализ был проведен

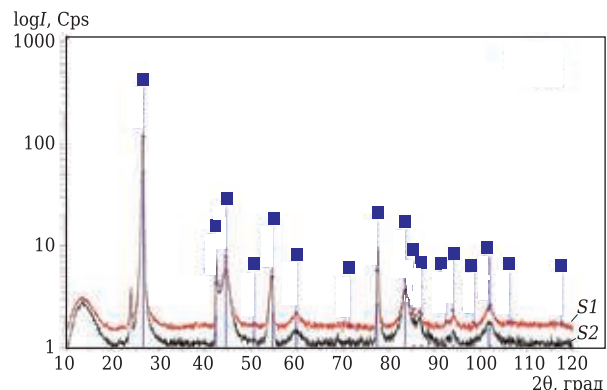


Рис. 2. Результаты анализа графита с помощью метода рентгеновской дифракции (XRD): ■ — графит

с помощью метода рентгеновской дифракции (XRD). Видно, что в обоих случаях графит обладает очень высокой степенью чистоты.

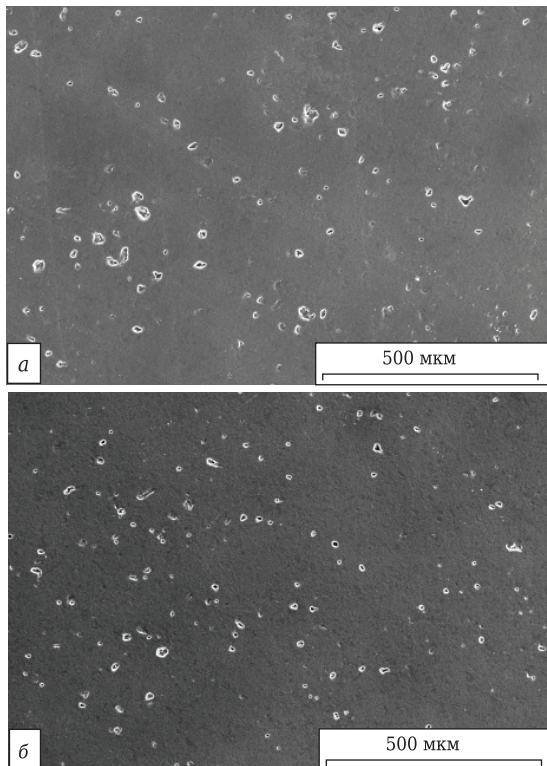


Рис. 3. Структура образцов графита S1 (а) и S2 (б)

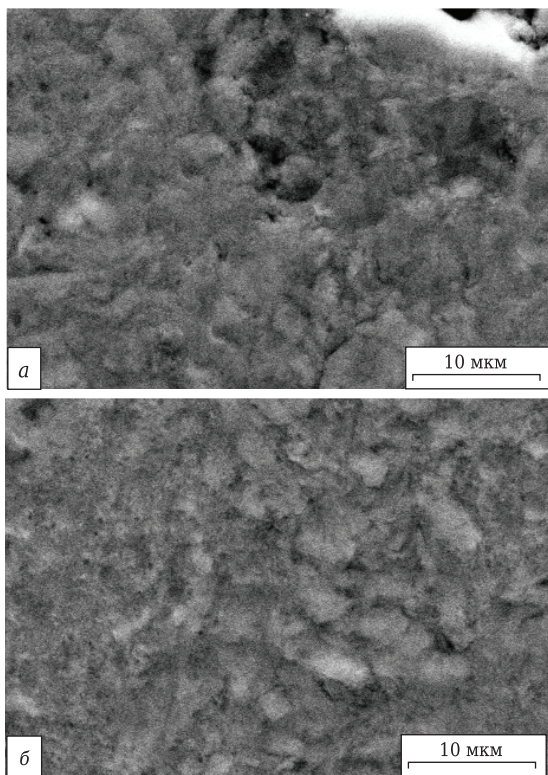


Рис. 4. Структура графита S1 (а) и графита S2 (б) при 3000-кратном увеличении на сканирующем электронном микроскопе (SEM)

На рис. 3 показана структура образцов графита S2 и S1. Микрофотографии сделаны с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Видно, что оба типа графита обладают пористостью. Образцы графита S2 имеют мелкие поры, тогда как образцы S1 имеют более крупные поры, но в меньшем количестве. На основании рис. 3 был определен средний размер пор d , который составил $(19,1 \pm 3,4)$ мкм для графита S1 и $(12,6 \pm 3,3)$ мкм для графита S2. Пористость образцов была определена с помощью метода Архимеда. Образцы размером $5 \times 5 \times 20$ мм погружали в этанол на 10 мин. Были получены следующие результаты показателя плотности: $1,83 \text{ г/см}^3$ для графита S1 и $1,93 \text{ г/см}^3$ для графита S2. С учетом показателя теоретической плотности графита, которая составляет 2162 г/см^3 при 25°C , была определена пористость. Пористость P графита S1 составила $15,36 \%$, а S2 — $10,73 \%$.

На рис. 4 показана структура графитов S2 и S1 при увеличении в 3000 раз. Исследование проведено с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM).

По микрофотографиям структуры образцов хорошо видно, что пористость графита S2 меньше, чем у графита S1. На рис. 4, а видны черные пятна, которых на рис. 4, б не наблюдается.

Испытание на определение показателя смачиваемости

На рис. 5 показаны кривые деформационного упрочнения образцов (в ходе испытаний было исследовано множество образцов, и наиболее репрезентативные из них представлены в данной работе).

Были проведены измерения краевого угла смачивания обоих типов графита. Изучено взаимодействие с Al и Cu. Чтобы поддерживать условия, аналогичные тем, в которых графит потенциально может работать в кристаллизаторах, было решено конденсировать металл на графитовой подложке, нагретой до 600°C для меди и до 330°C для алюминия. В обоих случаях это составляло примерно $0,65$ от гомологической температуры. Испытания проводили с помощью метода дефлегмации в атмосфере чистого аргона. Температура осадившейся на подложку меди составляла 1180°C , а алюминия 750°C . В случае меди средний результат составил $35,2^\circ$ и $32,5^\circ$ для S1 и S2 соответственно. При осаждении на подложку алюминия температура составляла $31,8^\circ$ и $30,6^\circ$ для S1 и S2 соответственно. В обоих проанализированных случаях смачиваемость графита жидким металлом практически отсутствовала.

Более низкие углы смачивания, обнаруженные по алюминию, обусловлены его меньшей плотностью и, следовательно, воздействием поверхностного натяжения, влияющим на кри-

визну капли. С помощью измерения угла смачивания было установлено, что графит S2 имеет лучшие показатели этих свойств. Это объясняется его меньшей пористостью и более высокой степенью гладкости поверхности. Результаты испытаний показаны на рис. 5.

Определение показателей сопротивления

Образцы двух типов графита в виде стержней с квадратным поперечным сечением размерами 5×5×30 мм вырезали с помощью дискового резака. Поверхность образцов обрабатывали методом сухой шлифовки наждачной бумагой зернистостью 2000. Основания образцов находились перпендикулярно более длинным краям. Удельное сопротивление измеряли на специально подготовленном стенде с саморегулирующимися электрическими контактами. Использовали четырехточечный метод. Источник тока был отрегулирован на предельный ток 1,5 А. Величина тока была выбрана таким образом, чтобы

температура образца не повышалась, поскольку при определении термостойкости графита это может очень сильно повлиять на результат измерения. Из каждого вида графита было вырезано и исследовано по 5 образцов. Усредненные результаты составили $1,718 \cdot 10^{-5}$ и $1,496 \cdot 10^{-5}$ Ом·м для S1 и S2 соответственно. Разброс результатов измерений в обоих случаях не превысил $\pm 0,03$ Ом·м. Различия в измеренных электрических показателях указывают на значительную разницу в пористости обоих материалов и связующего, используемого при производстве графита. Согласно литературным данным, удельное сопротивление химически чистого графита составляет $0,25 \cdot 10^{-5}$ Ом·м при измерениях, параллельных плоскости основания [7]. Полученные результаты продемонстрировали значительную зависимость между степенью пористости графита, которая может быть приравнена к качеству поверхности, и показателем смачиваемости, проводимостью и механическими свой-

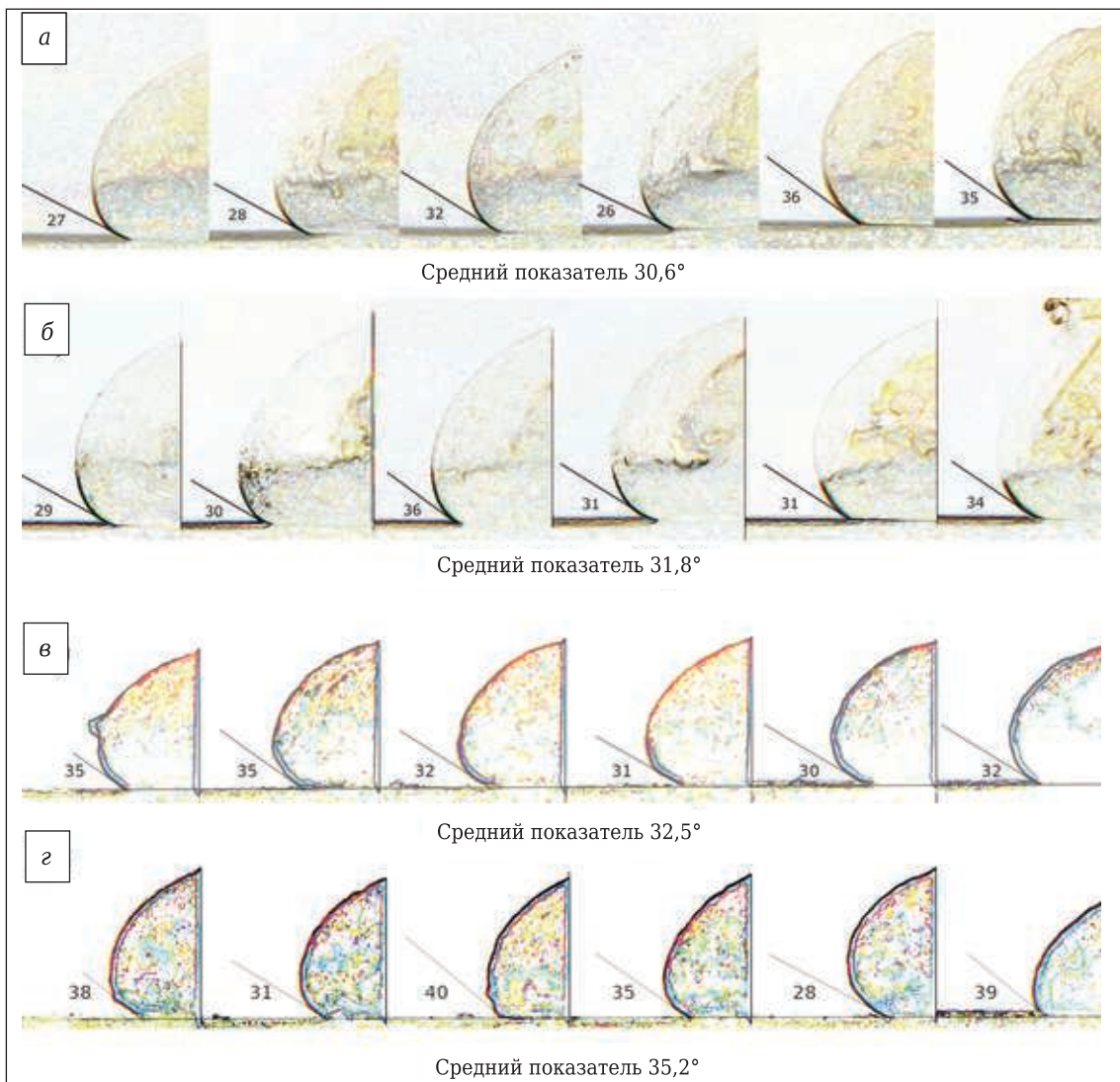


Рис. 5. Результаты испытаний на определение показателей смачиваемости: а — S2/2017A/330 °C; б — S1/2017A/330 °C; в — S2/Cu/600 °C; г — S1/Cu/600 °C

ствами (описанными в следующих разделах). Графит S2, обладающий меньшей пористостью на уровне значения 10,7 %, показал более высокую проводимость и меньший угол смачивания. Различия в краевом угле смачивания обоих видов графита металлами (см. рис. 5) были небольшими в обоих случаях испытаний, однако было замечено, что различия становятся более значительными по мере увеличения температуры подложки. Напрашивается вывод, что чем выше температура эксплуатации, тем важнее качество используемого графита.

Характеристики деформационного упрочнения по результатам испытаний на определение предела прочности при сжатии показаны на рис. 6.

На основе характеристик деформационного упрочнения (см. рис. 6) были определены пре-

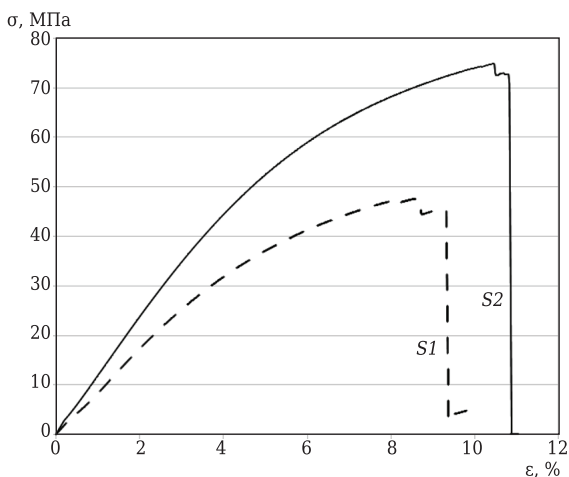


Рис. 6. Кривые деформационного упрочнения графита S2 и S1 при испытаниях на определение предела прочности при сжатии при комнатной температуре

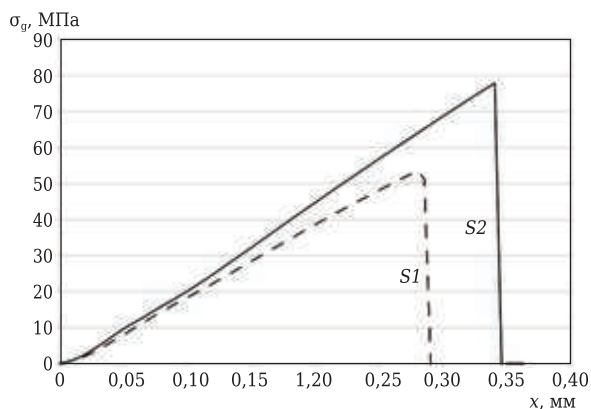


Рис. 7. Показатели деформационного упрочнения образцов S2 и S1, полученные в результате испытаний на определение показателей предела прочности на изгиб в трех точках

дел текучести R_{02} , напряжение разрушения R_c , которое представляет собой нагрузку, при которой образец разрушается, а также уменьшение длины (максимальная деформация, при которой образец разрушается). Графит S2 имеет R_{02} и R_c , равные (43 ± 2) и (75 ± 8) МПа соответственно, в то время как у графита S1 показатель $R_{02} = (33 \pm 2)$ МПа, а $R_c = (49 \pm 2)$ МПа. Что касается напряжения деформации, то у графита S2 деформация ϵ достигает 4 %, а у графита S1 — 3 %.

На рис. 7 показаны характеристики деформационного упрочнения по результатам испытаний на предел прочности при изгибе в трех точках для графита S2 и S1. На основании данных рис. 7 был рассчитан показатель σ_{gmax} . У графита S2 показатель σ_{gmax} составил (79 ± 2) МПа, а у графита S1 — (54 ± 1) МПа. Образец из графита S2 испытал максимальное смещение при изгибе $\chi_{max} = 0,35$ мм, в то время как у образцов из графита S1 этот показатель составляет 0,28 мм.

Данные, полученные в результате испытаний на определение показателей предела прочности при разрыве, изгибе в трех точках, а также результаты исследований микроструктуры приведены в таблице.

Из данных, обобщенных в таблице, видно, что даже очень небольшое изменение пористости графита (около 5 %) оказало влияние на механические свойства. Различия в R_c или σ_{gmax} превышают 30 %. Это указывает на то, что технология производства графита в значительной степени влияет на его конечные свойства [8, 9]. Очень важно поддерживать пористость P на очень низком уровне, поэтому пропитка графита на стадии графитизации в ходе технологического процесса играет важную роль. Однако иногда проще использовать электролитические технологические процессы, и они с успехом могут быть задействованы в производстве графита. Однако эту технологию необходимо доработать в сторону уменьшения пористости конечного продукта [1, 2, 5, 6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Графит S2 обладает лучшими механическими свойствами по сравнению с графитом S1. В случае графита S2 в структуре меньше пор, причем они намного меньше по размерам, чем в графите S1. Размер и распределение пор имеют большое влияние на механические свойства исследуемого графита. Увеличение размера пор и их количества приводит к снижению механических свойств исследуемого графита.

Структурно-механические свойства графита S2 и S1

Графит	d , мкм	P , %	R_{02} , МПа	R_c , МПа	ϵ , %	σ_{gmax} , МПа	χ_{max} , мм
S1	$19,1 \pm 3,4$	15,36	33 ± 2	49 ± 2	3	54 ± 1	0,28
S2	$12,6 \pm 3,3$	10,73	43 ± 2	75 ± 8	4	79 ± 2	0,35

Данное исследование финансировалось по проекту TECHMATSTRATEG1 / 349264/18 / NCBR / 2017 под названием «Recykling odpadów poprodukcyjnych ze stopów aluminium w oparciu o technologię odlewania ciągłego».

Библиографический список

1. Properties and characteristics of graphite. — Poco Graphite Inc., Texas, 2015.
2. **Campbell, I. E.** High Temperature Materials and Technology / I. E. Campbell, E. M. Sherwood. — New York, John Wiley & Sons, Inc., 1967.
3. **Lockyer, G. E.** Investigation of Nondestructive Methods for the Evaluation of Graphite Materials / G. E. Lockyer, E. M. Lenoe, A. W. Schultz. — Lowell, Mass. : AVCO Corporation, September 1966.
4. **Asenjo, I.** Effect of mould inoculation on formation of chunky graphite in heavy section spheroidal graphite cast iron parts / I. Asenjo, P. Larranaga, J. Sertucha [et al.] // International Journal of Cast Metals Research. — 2007. — Vol. 20, № 6. — P. 319.
5. **McEligot, D. M.** Thermal Properties of G-348 Graphite / D. M. McEligot, W. D. Swank, D. L. Cottle, F. I. Valentin

// Idaho National Laboratory Idaho Falls, Idaho 83415. — May 2016.

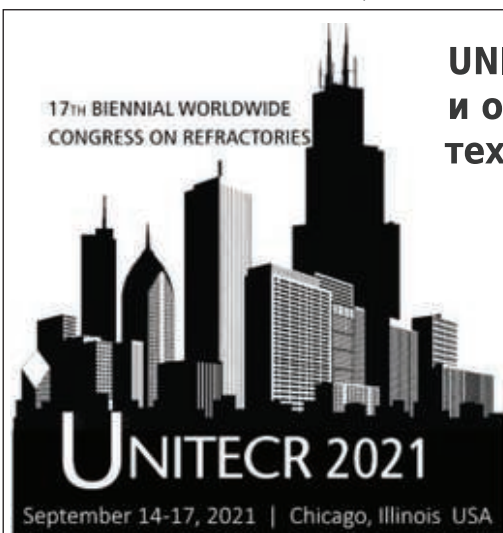
6. **Prabhu, K. N.** Casting/mould interfacial heat transfer during solidification in graphite, steel and graphite lined steel moulds / K. N. Prabhu, H. Mounesh, K. M. Suresh, A. A. Ashish // International Journal of Cast Metals Research. — 2003. — Vol. 15. — P. 565.
7. **Pierson, Hugh O.** Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes: properties, processing, and applications / Hugh O. Pierson. — William Andrew, 1993. — P. 61.
8. **Bazhenov, V. E.** Determination of Interface Heat Transfer Coefficient between Aluminum Casting and Graphite Mold / V. E. Bazhenov, A. V. Koltygin, Yu. V. Tselovalnik, A. V. Sannikov // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. — 2017. — Vol. 58, № 2. — P. 114–123.
9. **Gupta, A. K.** Preparation Effect of Mould Systems on Microstructure and Mechanical Properties of Spheroidised Graphite Iron / A. K. Gupta, D. Boruah, N. Suresh, N. Kamal, A. K. Singh // Int. Journal of Engineering Research and Applications. — 2016. — Vol. 6, № 4 (Part 4). — P. 68–73. ■

Получено 23.05.21

© Б. Сулковский, Г. Бочкал, П. Палка,
Г. Мровка-Новотник, 2021 г.

Пер. — **С. Н. Клявлиня**
(ОАО «Комбинат «Магнезит»)

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



UNITECR 2021 — 17-й всемирный конгресс и объединенная международная техническая конференция по огнеупорам

14–17 сентября 2021 г.
г. Чикаго, США

Тезисы докладов по основным темам:

- Огнеупоры:
для черной металлургии
для цветной металлургии
для цементной промышленности
для стекольной промышленности
для нефтехимических процессов
- Огнеупорные материалы для сжигания отходов и др.
- Сырье
- Экологическая устойчивость и переработка
- Достижения в области производства и оборудования
- Огнеупорные инженерные системы и дизайн
- Новые разработки
- Базовая наука
- Энергосбережение и теплоизоляция
- Тестирование огнеупоров
- Образование
- Применение промышленных огнеупоров
- Кооперация производителей, потребителей и исследователей

www.Unitecr2021.org