

## Влияние параметров пропитки на структуру и свойства композиционных материалов типа углеграфит-медь

Гулевский В. А., Штреммель С. А., Афанасьев В. А., Гурбич В. А., Дудин Н. Р.,  
Великанов М. А., Каждан И. А.

*В статье анализируется влияние параметров пропитки на протекание процесса инфильтрации пор углеграфитовых каркасов металлическими расплавами, в частности, медными сплавами. Определены оптимальные параметры давления, температуры и времени пропитки при получении композиционных материалов подобного рода.*

**Ключевые слова:** давление, пропитка, смачивание, графит, медь, композиционные материалы.

## Influence of parameters of drinking on the structure and properties of composition materials of type gulgraphite-copper

*The influence of the impregnation parameters on the process of infiltration of carbon-graphite skeletons with metal melts, in particular, copper alloys, is analyzed in the article. The optimal parameters of pressure, temperature and impregnation time in obtaining composite materials of such kind are found.*

**Keywords:** pressure, impregnation, wetting, graphite, copper, composite materials.

Одним из способов получения композиционных материалов (далее — КМ) является пропитка твердых углеграфитовых каркасов расплавами металлов. Условия, в которых происходит пропитка, должны быть совместимы с матричным металлом и каркасом, обеспечивая максимальную смачиваемость последнего и отсутствие химических реакций с расплавом. Материал матрицы характеризует химическую стойкость композита, его теплофизические, электрические свойства, а также должен позволять композиту воспринимать внешние нагрузки. При пропитке, в получаемых материалах матричный сплав механически проникает в каркас, образуя сложную структуру типа «скелет в скелете». Пропитка позволяет сочетать в одном материале вещества с различными свойствами, заимствуя в нем как желаемые характеристики ряда неметаллов (высокие антифрикционные свойства, устойчивость при высоких температурах, химическая стойкость и т.д.), так и свойства металлов (высокую механическую прочность, пластичность, электро- и теплопроводность) [1].

При разработке технологии получения композитов электротехнического назначения наиболее перспективным металлом для пропитки служит медь. Но медь в качестве конструкционного материала обладает недостаточными прочностными и трибологическими свойствами [2].

Более того, смачивание углеграфита инертными к углероду металлами обычно отсутствует [3]. Такие металлы как медь, серебро, олово, свинец, сурьма образуют при температурах плавления на поверхности углеграфита краевые углы. Краевой угол является мерой смачивания, а его величина зависит от соотношения поверхностных энергий и проникновения металла в поры каркаса. Однако, работа [4] показывает, что использование в качестве матричного сплава фосфористой меди в различных модификациях улучшает требуемые характеристики [5-7].

### Материалы, методика проведения и результаты эксперимента

Используя известную схему компрессионного литья [2], в нагретую до температуры 600-650 °С металлическую емкость помещается углеграфитовый каркас и заливается матричным расплавом меди с последующим приложением необходимого давления пропитки через пуансон. Затем, производят короткую выдержку - 10 сек. и извлекают пропитанный каркас.

Взаимодействие компонентов при изготовлении КМ с металлической матрицей проходит, как правило, при высоких температурах и значительных давлениях, что необходимо для обеспечения пропитывания матричным сплавом капиллярно-пористого каркаса и формирования монолитного материала, но с минимально возможным временем взаимодействия. Время выдержки под давлением устанавливается опытным путем.

Давление определяли с учетом расширения пропитывающего сплава с начальным объемом ( $V_0 + V_n$ ) где  $V_0$  - исходный объем пропитывающего сплава в емкости для пропитки при температуре начала пропитки, м<sup>3</sup>;  $V_n$  - объем открытых пор в пропитывающем углеграфитовом каркасе, м<sup>3</sup>.

Таким образом, реализуемое при пропитке давление определяется по следующей формуле:

$$\rho = \frac{\Delta t_1 (\beta - \beta_c)}{\delta} \quad (1)$$

где  $\beta - \beta_c$  — разница коэффициентов, соответственно, объемного расширения пропитывающего сплава и материала емкости для пропитки, в диапазоне температур пропитки, град<sup>-1</sup>;  $\delta$  — сжимаемость пропитывающего сплава при температуре пропитки, Па<sup>-1</sup>.

Таким образом, было установлено, что давление прямо пропорционально температуре перегрева пропитывающего сплава. При этом нужно отметить, что она была искусственно расчленена на две составляющие, т. е.  $\Delta t_0$  — расширение жидкого пропитывающего сплава с начальным объемом  $V_0$  до объема ( $V_0 + V_n$ ) и  $\Delta t_1$  - расширение сплава с начальным объемом ( $V_0 + V_n$ ) для создания давления ( $P$ ).

Однако верхний предел последнего наряду с повышением физико-механических свойств и снижением удельного электросопротивления материала, после достижения максимальной степени заполнения пор, приводит к разрушению внутренней структуры углеродистого каркаса и неравномерному распределению металла в объеме КМ.

Кроме того, было исследовано влияние температуры как наиболее технически простого и эффективного способа улучшения и ускорения процессов пропитки. Как известно, жидкости с увеличением температуры изменяют свою плотность  $\rho$  и вязкость  $\mu$  по следующим закономерностям [3]:

$$\rho = \frac{\rho_0}{1 + \beta * T} \quad (2)$$

где  $\rho_0$  – плотность жидкости при  $T = 20^\circ\text{C}$ ;

$\beta$  – коэффициент объемного расширения;

$T$  – температура нагрева.

$$\mu = \mu_0 * e^{\gamma T}, \quad (3)$$

где  $\mu_0$  – динамическая вязкость жидкости при  $T = 20^\circ\text{C}$ ;

$\gamma$  – температурный коэффициент вязкости.

Предварительно исследуем влияние температур на физические свойства вязких жидкостей – на плотность  $\rho$  и вязкость  $\mu$ .

Таблица 1. Влияние физических параметров на свойства вязких жидкостей

$P$ (МПа)	$\rho$ (гр/см <sup>3</sup> )	$\varepsilon_\rho$ (%)	$\mu$ (Па * с)	$\varepsilon_\mu$ (%)
0	1,264	-	1,48	-
100	1,295	2,5	2,61	76
200	1,321	4,5	4,65	214
300	1,343	6,2	8,32	462
500	1,379	9,1	26,5	1691

В таблице 1 представлено относительное изменение плотности ( $\varepsilon_\rho$ ) с увеличением давления до 500 МПа у жидкой меди, незначительное ( $\approx 9\%$ ). Относительное изменение вязкости ( $\varepsilon_\mu$ ) с аналогичным ростом давления очень велико (1691 %).

Исходя из всего выше описанного, необходимо определиться, как изменение вязкости  $H$  и плотности  $\rho$  сжимаемых жидкостей с увеличением температуры  $T$  скажется на процессах пропитки пористых сред.

Как было указано выше, влияние температуры в общем уравнении пропитки пористых сред под высоким давлением (1) будет учитываться только для вязкости  $H$  жидкостей, для плотности  $\rho$  не учитывается - ввиду незначительности.

Анализ проводили по уравнению фильтрации вязких сжимаемых жидкостей в пористые тела, скорректированному по температурному фактору, который имеет вид:

$$\left\{ \frac{\left( \frac{a}{b+P} \right)}{1 - a * \ln\left( \frac{b+P}{b} \right)} * \left( 1 + a * \ln \frac{b+P}{b} \right) \right\} * \frac{\partial P}{\partial t} = \frac{k}{\mu_0} * \frac{\partial}{\partial x} * \left( \frac{1 + a * \ln \frac{b+P}{b}}{e^{cP+\gamma T}} * \frac{\partial P}{\partial x} \right). \quad (4)$$

В процессе получения композиционных материалов методом пропитки пористых оснований вязкими средами под высоким давлением с нагревом необходимо учитывать изменения вязкости как от величины давления, так и от величины температуры.

В работе [9] показано, что политерма вязкости жидкой меди не может быть описана одной экспоненциальной зависимостью, вблизи  $T=1170^\circ\text{C}$  наблюдается ярко выраженный скачок, превышающий ошибку единичного эксперимента (величина скачка достигает 7 %).

Отмечается, что распределение атомов в расплаве не отвечает исходной ГЦК-решетке, а с большей вероятностью соответствует тетрагональной объемно центрированной упаковке [10]. При этом повышение температуры мало изменяет дифракционную картину. Допускается также возможность одновременного существования в меди после плавления двух типов ближнего упорядочения (ОЦК и ГЦК), соотношение между которыми меняется с температурой. Однако недавние результаты молекулярно-динамического моделирования, в которых эффективный потенциал межатомного взаимодействия восстанавливался из структурных данных, свидетельствует об отсутствии в структуре жидкой меди ОЦК-подобного ближнего порядка.

Максимальное заполнение пор зависит от оптимальной скорости и температуры пропитки, а также от общего времени и взаимодействия углеродистого каркаса с металлом. Проникающая способность сплава меди по отношению к углеродистому каркасу прямо пропорциональна корню квадратному из времени, определялась по оригинальной методике, заключающейся в измерении глубины затекания сплава в отверстия диаметром 0,5 и 1,0 мм, выполненные в дне углеродистого стакана [11], поэтому временной показатель определялся косвенными технологическими параметрами и составлял 10–15 минут. В качестве анализируемого показателя степени пропитки использовали отношение площади поры на микрошлифе, занятой металлом, к общей площади поры [6]. Наиболее полно (на 85–100 %) заполнились поры размером до 30 мкм. Количество этих пор в материале «Сигри» составляет около 30 % от общего количества пор. С увеличением

размеров пор степень заполнения их уменьшается с 85 до 30 %. Микроанализ пористой структуры углеродистых свидетельствует о том, что крупные поры связаны друг с другом сетью более мелких.

Инфильтрация пор углеродистого каркаса происходит практически мгновенно, но следует делать небольшую выдержку для стабилизации структуры и свойств КМ.

Расчет краевого угла смачивания производился автоматически с помощью специально разработанной компьютерной программы, алгоритм которой базировался на методе Дарси, которая позволяла по контуру капли определить краевой угол смачивания, поверхностное натяжение и работу адгезии. Глубина проникновения пропитывающего металла в каркас прямо пропорциональна корню квадратному из времени, в нашем случае эта тенденция наблюдалась в области невысокого давления 0–5 МПа, поэтому временной показатель определялся косвенными технологическими параметрами и составлял 10–15 минут [5].

Проведенные исследования показали, что за время получения КМ при взаимодействии расплава на основе меди и фосфора, легированного поверхностно-активными элементами, с каркасом из углеродистого в устройстве для пропитки происходит выделение токопроводящих нитей в результате совместного действия давления и температуры. При этом поперечный размер сквозных прожилок из меди чистотой 98,0-99,0 мас. % составляет 8 мкм.

Для подтверждения проведенного теоретического анализа необходимы исследования тонкой структуры шлифов КМ на основе углеродистого с различными медными сплавами проводили на растровом электронном микроскопе SMA-Quanta 3D FEG, снабженном энергодисперсионным спектрометром. Полученные данные дополнены статистическим дисперсионным анализом и подтверждены дальнейшими исследованиями тонкой структуры литой меди в порах углеродистого каркаса. Показано, что литая медь имеет неоднородное строение, характеризующееся неоднородным распределением твердости. Выявлено наличие строчечных скоплений эвтектики  $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ , а также пор размером 2-35 мкм по границам зерен. При больших увеличениях ( $\times 2000$ ,  $\times 5000$ ,  $\times 10000$ ) наблюдается ярко выраженная ячеистая структура с расположенными перпендикулярно плоскости шлифа дендритами (рис.1). Газовые поры имеют четко очерченные границы с чистым дном, в котором видны очертания границ зерен. С целью выявления наличия микросегрегации примесей на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре (EDS) были получены энергодисперсионные спектры образцов меди и картины распределения элементов в образцах методом поэлементного картирования.

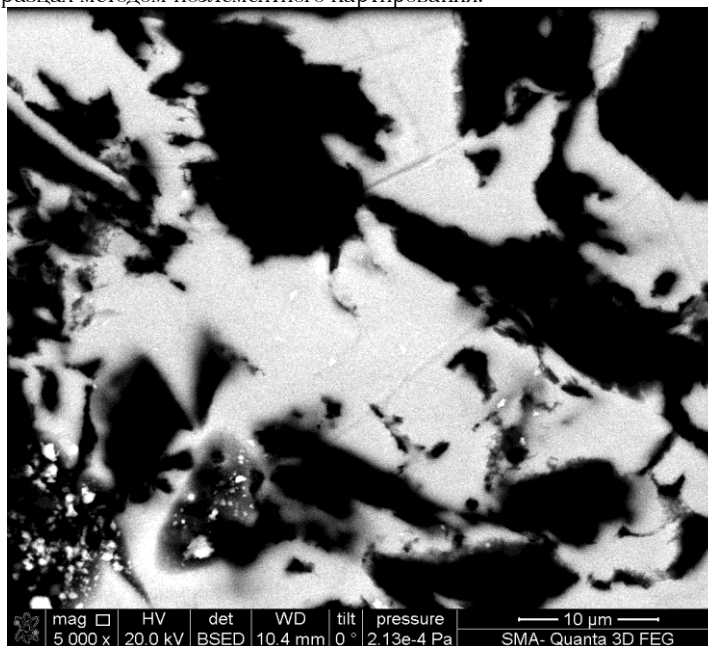
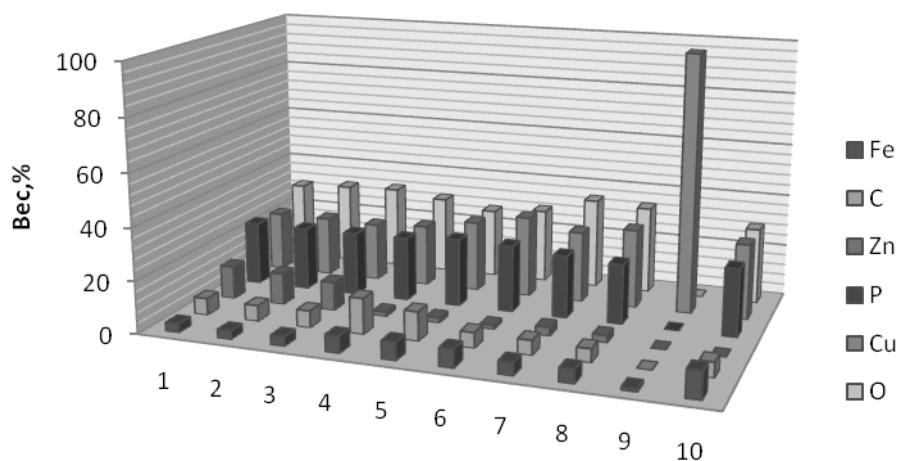


Рис. 1. Микроструктура композиционного материала «углеродистый – сплав меди»

Энергодисперсионным спектрометром, определялся химический состав микроанализом, делая укол в различные места композита (рис.2) для шести указанных элементов (табл.2): для С показатели колеблются от 5,17 до 6,53 %, замечено что в двух точках выбивается из интервала (11,11;13,71), для О показатели составляют 26,68-34,71, Р (22,15-26,12), Fe (1,25-5,19) выявлено, что на границе расплава в точке №10 содержание Fe равно 10,24, что в 2 раза превышает в других точках, Си от 22,37 до 31,28, в точке №9 98,75, Zn (1,29-3,35). Распределение веществ в первую очередь зависит от параметров процесса и от исследуемого места в композите.

Таблица 2. Распределение элементов в композите



Номера экспериментов

Элементы		C	O	P	Fe	Cu	Zn
1	Вес.	6,43	29,96	24,45	3,40	22,98	12,77
	Атм.	14,03	49,08	20,69	1,60	9,48	5,12
2	Вес.	6,12	31,25	24,28	3,22	23,02	12,11
	Атм.	13,23	50,71	20,35	1,50	9,41	4,81
3	Вес.	6,53	31,95	24,42	3,70	22,37	11,02
	Атм.	13,88	50,99	20,14	1,69	8,99	4,30
4	Вес.	13,71	29,65	24,63	6,49	23,74	1,78
	Атм.	26,51	43,03	18,46	2,70	8,67	0,63
5	Вес.	11,11	26,68	26,12	6,88	27,28	1,94
	Атм.	23,02	41,50	20,99	3,07	10,68	0,74
6	Вес.	5,85	28,56	25,74	6,98	31,28	1,59
	Атм.	13,00	47,67	22,19	3,34	13,15	0,65
7	Вес.	5,61	34,71	24,10	4,91	27,33	3,35
	Атм.	11,73	54,45	19,53	2,20	10,80	1,29
8	Вес.	5,17	33,48	23,02	5,19	30,31	2,83
	Атм.	11,10	53,94	19,16	2,39	12,30	1,12
9	Вес.	-	-	-	1,25	98,75	-
	Атм.	-	-	-	1,43	98,57	-
10	Вес.	5,78	29,11	25,91	10,24	28,96	-
	Атм.	12,75	48,18	22,15	4,86	12,07	-

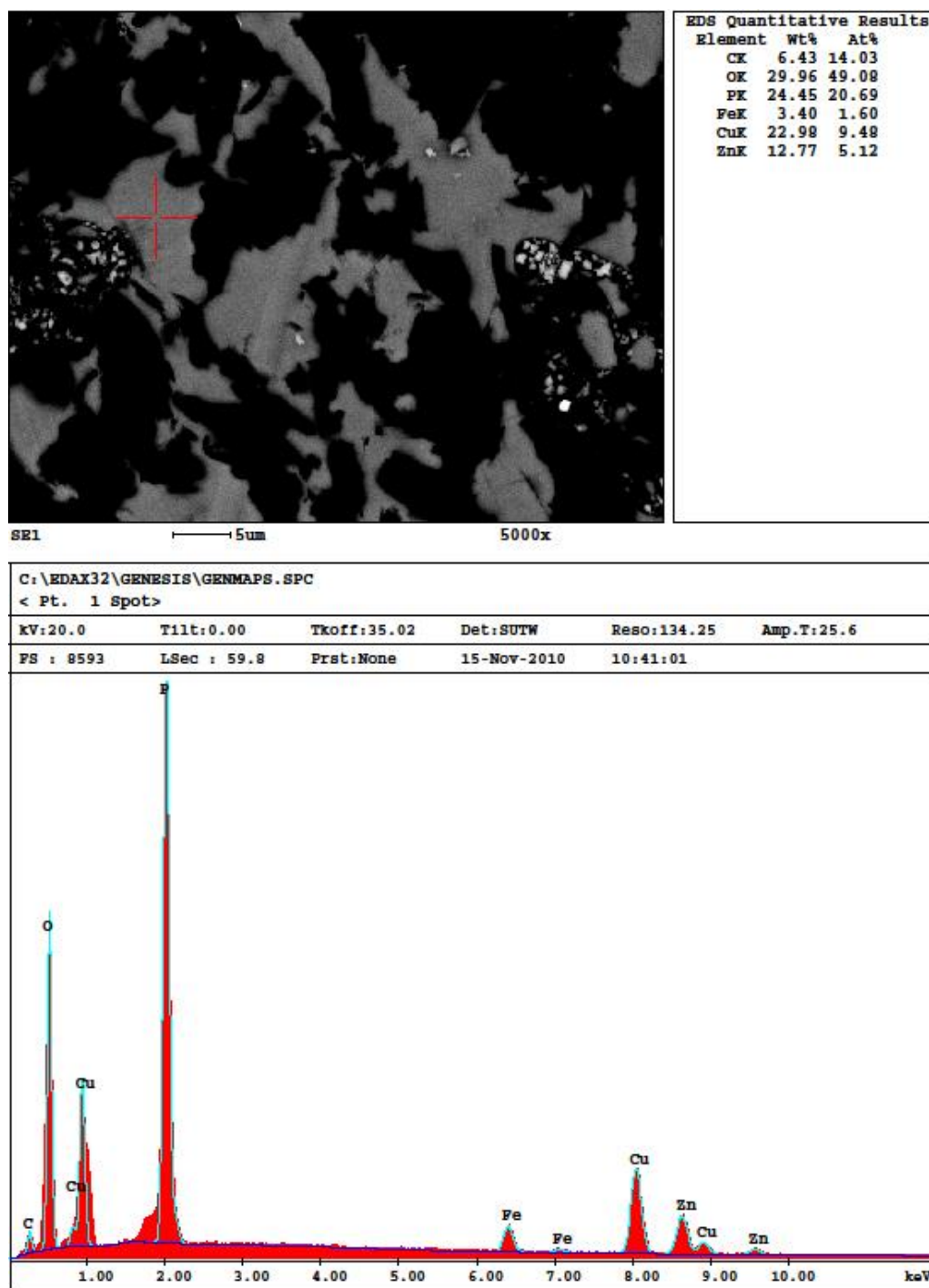


Рис. 2. Спектрограмма химического состава «углеграфит - сплав меди» с помощью энергодисперсионного спектрометра (EDS)

### Выводы

Экспериментальная проверка свойств сплавов, позволила получить матричные материалы с хорошей проникающей способностью, усадкой, близкой к нулю, высокими механическими и электротехническими свойствами, и также выявить наиболее рациональные химические составы сплавов на основе меди, которые могут быть использованы для получения скелетных углеграфито-медных КМ.

Такие показатели пропитки как давление, температура и время инфильтрации оказывают значительное влияние на параметры процесса:

- 1) Температура, являясь переменным параметром, в изучаемом интервале давления оказывает влияние на прирост массы металла в углеграфитовом материале после пропитки.
- 2) Скорость заполнения свободных пор углеграфитового каркаса прямо пропорционально величине давления и времени выдержки.

### Литература:

1. Костиков В. И., Варенков А. Н. Взаимодействие металлических расплавов с углеродными материалами. — М.: Металлургия, 1981. — 184 с.
2. Исследование микроструктуры и свойств углеграфитовых каркасных материалов, пропитанных медными сплавами / В. А. Гулевский, Ю. А. Мухин, В. Ф. Жаркова, О. В. Калинина // Изв. ВолгГТУ. Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении». Вып. 5 : межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. - Волгоград, 2011. - № 9 (96). - С. 118-122.
3. Гулевский В. А., Загребин А. Н., Мухин Ю. А., Пожарский А. В. Применение давления для получения литых композиционных материалов методом пропитки // Заготовительные производства в машиностроении, 2010. — №6. — С. 3-8.
4. Гулевский В. А., Мухин Ю. А., Кидалов Н. А. Модель взаимодействия матричных сплавов при получении композиционных материалов // Материаловедение, 2010. — №3. — С. 13-18.
5. Пат. 2430983 РФ, МПК С 22 С 9/00, С 22 С 1/04. Композиционный материал, содержащий углеграфитовый каркас, пропитанный матричным сплавом на основе меди / В.А. Гулевский, Н.А. Кидалов, Ю.А. Мухин, А.Н. Загребин; ГОУ ВПО ВолгГТУ. — 2011.
6. Применение боридов тугоплавких элементов для получения меднографитовых композиционных материалов / В.А. Гулевский, Ю.А. Мухин, Я.О. Тодорова, Е.А. Доменти // Изв. ВолгГТУ. Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении». Вып. 6 : межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. - Волгоград, 2012. - № 9 (96). - С. 142-145.
7. Пат. 2466204 РФ, МПК С 22 С 49/02, В 22 F 3/26, С 22 С 1/10. Композиционный материал для электротехнических изделий / В.А. Гулевский, Ю.А. Мухин, В.И. Антипов, А.Г. Колмаков, Л.В. Виноградов, Н.А. Кидалов; ВолгГТУ. - 2012.
8. Пат. 2447171 РФ, МПК С 22 С 9/00, С 22 С 1/04. Матричный сплав меди для получения композиционных материалов пропиткой / В.А. Гулевский, А.В. Кукса, Н.А. Кидалов, А.Г. Колмаков, В.И. Антипов, Л.В. Виноградов, Ю.А. Мухин; ВолгГТУ. - 2012.
9. Ладьянов В.И., Бельтюков А. Л. О возможности структурного перехода в жидкой меди вблизи температуры плавления // Письма в ЖЭТФ. 2000. Т.71, вып.2. С.128-131
10. Киммель А. В., Васин М. Г., Гусенков И. Н., Ладьянов В. И. Молекулярно динамическое моделирование структурных и динамических свойств жидкой меди // Вестн. Ижев. гос. тех. ун-та. 2004. №4. С.6-10.
11. Гулевский В. А., Мухин Ю. А., Загребин А. Н., Пожарский А. В. Влияние легирующих элементов на смачивание углеграфита медными сплавами // Заготовительные производства в машиностроении, 2009. — №6. — С. 45-48.