

## **Исследование свойств медных сплавов, предназначенных для пропитки пористых графитовых каркасов с целью создания металлоуглеродных композитов функционального назначения**

**В. А. Гулевский, В. И. Антипов, А. Г. Колмаков, Л. В. Виноградов,  
Э. М. Лазарев, Ю. Э. Мухина, Ю. А. Мухин, Н. А. Кидалов**

---

Рассмотрена возможность получения качественных изделий из углеграфита, пропитанного сплавами на основе меди, без использования автоклавов. Приведены данные по влиянию различных легирующих элементов и инокулирования на свойства матричных сплавов меди.

**Ключевые слова:** пропитка, углеграфит, медные сплавы, легирование, модифицирование.

---

Feasibility of obtainment of high-quality carbon-graphite items impregnated with copper-based alloys, without usage of autoclaves, is considered. Data referring influence of various alloying elements and inoculation upon matrix copper alloys is demonstrated

**Key words:** impregnation, carbon-graphite, copper alloys, alloying, modification.

---

### **Введение**

Одной из актуальных проблем современного материаловедения является создание новых материалов, обладающих широким диапазоном разнообразных физико-механических характеристик. Обычные гомогенные системы уже не отвечают тем высоким требованиям, которые предъявляют к материалам сегодня, поэтому заметное внимание со стороны исследователей в настоящее время уделяется разработке и созданию различного рода композиционных материалов. В частности, сюда можно отнести и разработки, направленные на создание композитов, обладающих высокой электропроводностью, хорошими механическими и трибологическими свойствами, способностью эффективно сопротивляться износу в воздушной среде, в том числе при повышенной влажности.

На протяжении последних лет предпринимались многочисленные попытки создания функциональных композитов для указанных целей [1]. В частности, большой объем исследований в указанном направ-

лении был выполнен с помощью различных технологических подходов порошковой металлургии. Композиты на порошковой основе обнаружили очень хорошие антифрикционные свойства, но имеют относительно низкие прочностные показатели. Поэтому, в качестве одной из альтернатив порошковой технологии можно рассматривать способ, основанный на пропитке жёсткого пористого каркаса матричными металлическими сплавами.

К таким композитам следует отнести, в первую очередь, углеграфитовые материалы, пропитанные сплавами сурьмы или меди. Такие композиты обладают хорошими антифрикционными, электротехническими (в случае медной матрицы) и механическими характеристиками, что вызывает большой интерес у потенциальных потребителей (нефтехимическая промышленность, железнодорожный электрифицированный транспорт и проч.) Однако при создании таких материалов также возникают заметные трудности. В частности, для композита с медной матрицей одна из главных проблем обусловлена отсутствием смачиваемости медью поверхности углеграфитового

материала [2]. По этой причине пропитка графитового каркаса медью проводится при высоких температурах ( $>1200^{\circ}\text{C}$ ) под большим избыточным давлением. Это требует применения сложного автоклавного оборудования, что существенно удорожает производственные затраты [3]. Поэтому возникает насущная потребность в разработке специальных пропиточных сплавов, способных относительно легко, без существенного дополнительного давления, проникать в мелкие поры графитового каркаса.

### Методика эксперимента и оборудование

Согласно [4] на характер смачиваемости металлов заметное влияние оказывают так называемые инокуляторы (модификаторы), которые при добавлении к расплаву способствуют образованию в нём зародышей кристаллизации. При расплавлении этих внутренних “холодильников” образуется жидкий металл, включающий значительное число зародышей. При его смешении с основным расплавом зародыши способствуют значительному увеличению количества центров кристаллизации и, как следствие этого, измельчению строения первичных кристаллов отливки.

В качестве основного металла была выбрана фосфористая медь, а в роли инокулятора использована бескислородная медь.

С использованием вакуумной литейной машины “Indutherm VC-400” была осуществлена серия экспериментальных плавов. Особенностью данной литейной машины является предусмотренная конструкцией возможность ведения процесса плавки и последующей разливки жидкого металла в среде инертного газа под небольшим избыточным давлением. Пространство печи состоит из двух камер. В верхней части расположен графитовый тигель для плавки металла, а в нижней устанавливается опока или графитовый стакан для заливки металла. Металл во время плавления, под действием токов Фуко, тщательно перемешивается по всему объему тигля. Расплав разливали в графитовый стакан (толщина стенки 4 мм, внутренний диаметр 22 мм), у которого в донной части имеются по два отверстия длиной 9 мм и диаметром 0,5 и 1 мм, соответственно (рис. 1). Протекающий сквозь указанные отверстия жидкий металл, собирали на дне графитового тигля большего диаметра, в котором вертикально размещали графитовый стакан. Таким образом, по количеству протёкшего сквозь отверстия в стакане жидкого металла и оценивали его жидкотекучесть, а также вероятную глубину затекания в поры углярафита. Этим способом были получены литые образцы

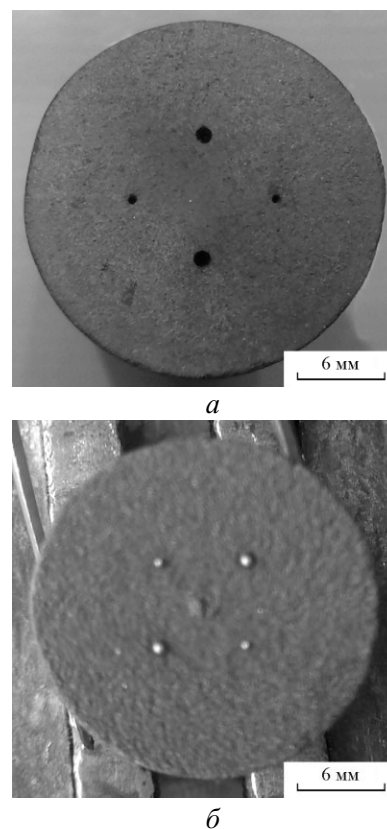


Рис. 1. Дно графитового стакана с отверстиями диам. 0,5 и 1 мм до (а) и после (б) пропитки медным сплавом.

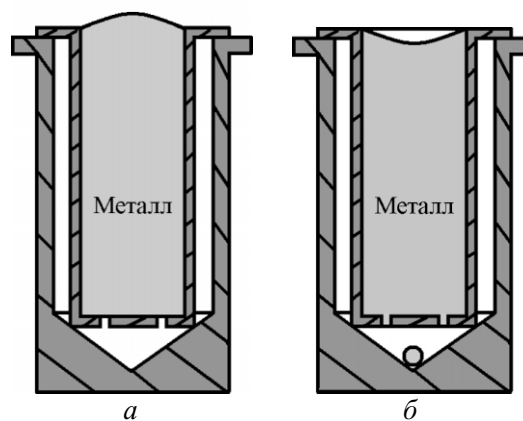


Рис. 2. Методика оценки жидкотекучести матричных медных сплавов через отверстия в графите: до (а) и после (б) эксперимента.

сплавов с различным содержанием легирующих элементов и инокуляторов в меди. В качестве исходных шихтовых материалов использовали материалы с высокой степенью чистоты: медь М00 ГОСТ 859-2001, фосфористая лигатура МФ9 ГОСТ 4515-93, ниобий Н6П-4 ГОСТ 26252-84, никель Н-1 ГОСТ 849-97, хром Х99 ГОСТ 5905-2004 и др.

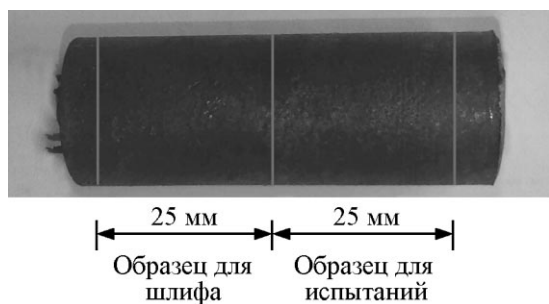


Рис. 3. Зоны разрезов отливки из медного сплава для проведения последующих исследований.

Протекшие сквозь отверстия на дно большого графитового тигля капли металла (рис. 2) после застывания взвешивали и определяли их объем. Данная методика позволила смоделировать процесс проникновения расплава в поры углеродистого каркаса. В ходе эксперимента установлено, что сквозь отверстия диам. 1,0 мм свободно протекает 0,05–0,5 г металла. Согласно выполненным по этим данным расчетам, максимальная глубина затекания медного сплава для открытых вертикальных пор диам. 1,0 мм должна составить 84 мм, а для пор диам. 0,5 мм глубина проникновения будет равна 27 мм. Однако в реальном углеродистом каркасе естественные поры имеют меньший размер и более сложную конфигурацию. Поэтому, пропитку необходимо проводить под некоторым избыточным давлением порядка 10–15 МПа.

Для структурных исследований сплавов образцы отливок разрезали на две части (рис. 3).

В качестве графитовых подложек для исследования смачиваемости применяли следующие марки углеродистых материалов: ГЭ (Новочеркасский электродный завод), АГ-1500 (Московский электродный завод), СГ365 (Завод “Электрокарбон”, Словакия).

Оценку смачиваемости производили в трубчатой электропечи сопротивления ТК 30/200 методом большой капли. Методика проведения эксперимента подробно рассмотрена в работе [5]. С момента расплавления каплю выдерживали в течение 10–15 мин. Полученные изображения и видеозаписи обрабатывали на компьютере с помощью программ Adobe Photoshop, Mr. Captor, WinDig и MatLab.

Расчет краевого угла смачивания осуществляли с помощью специально разработанной компьютерной программы, алгоритм которой основан на теоретических подходах Дарси [6]. Для проведения расчетов требуется измерить длину вертикали от верхней точки на поверхности капли до пересечения

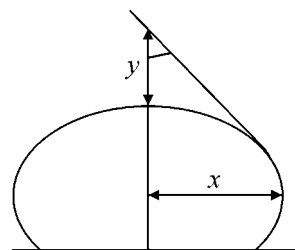


Рис. 4. Определение поверхностного натяжения по форме лежащей капли методом Дарси

с касательной к поверхности капли, проведенной к вертикали под углом  $45^\circ$  (отрезок  $y$  на рис.4).

Согласно подходу Дарси коэффициент  $f$ , учитывающий геометрию капли, и поверхностное натяжение  $\gamma$ , Н/м<sup>2</sup> определяют из уравнений

$$f = \frac{y}{x} - 0,4142, \quad (1)$$

$$\gamma = g\rho x^2 \left( \frac{0,0520}{f} - 0,1227 + 0,0481f \right), \quad (2)$$

где  $x, y$  — геометрические характеристики капли, м;  $g$  — сила тяжести равная 9,81 м/с<sup>2</sup>;  $\rho$  — плотность расплава, кг/м<sup>3</sup>.

Методика позволила определить по контуру капли краевой угол смачивания и поверхностное натяжение металла. При этом, наилучшие результаты соответствовали расчетам, базирующимся на отношении диаметров при графическом методе определения поверхностного натяжения.

Были проведены механические испытания образцов, а также исследованы их специальные свойства.

Удельную электрическую проводимость матричного сплава определяли методом вихревых токов на приборе “Вихрь-АМ”. Теплопроводность сплавов определяли на кубических образцах с помощью компьютерного измерителя теплопроводности КИТ-02Ц.

Прибор позволяет измерить теплопроводность любых твердых веществ и материалов в диапазоне от 0,01 до 450 Вт/(м·К) в течение нескольких секунд.

Твердость матричного сплава определяли на цилиндрических образцах диаметром 22 мм и высотой 20 мм на прессе Бринелля, а прочность сплава на сжатие — на разрывной машине при настройке на максимальную нагрузку 10000 Н.

## Результаты экспериментов

Было определено влияние различных химических элементов на свойства меди. Для этого были отлиты

образцы бинарных сплавов с различными легирующими элементами. При этом высокие требования предъявляли к чистоте шихтовых материалов, для чего выбирали марки материалов с минимальным содержанием вредных примесей.

В табл. 1 приведены результаты влияния некоторых химических элементов (Cr, Ni, Nb, P) на свойства меди. Особый интерес представляет поведение фосфора, который наиболее существенно повышает литейные и механические свойства меди, хотя и вызывает некоторое снижение электро- и теплопроводности.

Для уменьшения поверхностного натяжения в расплав добавляли хром и никель. По данным [7, 8], хром, в зависимости от температуры нагрева, растворяется в жидкой меди при объемном содержании от 1 до 10 масс.%. В исследованных системах обнаружено активное межфазовое действие хрома. Содержание хрома в расплаве меди в количестве около 1 масс.% позволяет снизить величину краевого угла смачивания с 140° до 40°. Влияние хрома несколько усиливается в медно-хромовых сплавах при добавке никеля.

Для понижения поверхностного натяжения и повышения механических свойств медного сплава дополнительно вводили ниобий. Ниобий является труднорастворимым элементом в меди. Для увеличения степени растворимости ниобия в меди в расплав необходимо добавлять до 10 масс.% никеля. В присутствии никеля влияние ниобия становится значительным, при этом изменяется краевой угол смачивания от 150° при 0,68 ат.% ниобия до 5° при

2,07 ат.% ниобия. При этом, мелкодисперсные частицы ниобия образуют активные центры кристаллизации, способствуя измельчению структуры сплавов.

В табл. 2 приведены литейные, механические и специальные свойства матричных сплавов системы медь – фосфор. Замечено, что фосфор плавно понижает поверхностное натяжение меди и значительно увеличивает ее прочностные свойства.

На рис. 5 показано влияние добавки фосфора на форму капли меди, лежащей на графитовой поверхности.

Был исследован также вопрос инокулирования сплавов Cu – P. Спектральный анализ на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 показал, что имеющаяся в наличии медно-фосфористая лигатура марки МФ9 содержит 9,2 масс.% фосфора. Для получения эвтектики в расплав добавляли рассчитанное количество инокуляторов (бескислородной меди марки М00). Это позволило значительно понизить температуру плавления сплава (до 714°С) и повысить его жидкотекучесть. Линейная усадка сплава составила 1,4%.

Была выполнена серия плавов с добавлением различного количества инокулирующих веществ в пределах 5 – 12% от массы основного сплава. При этом, особенно детально исследовано влияние инокуляторов в пределах 8 – 12 масс.% с шагом 0,5%. Микроскопический анализ показал, что наименьший размер зерен наблюдается в образцах, содержащих 9,5 масс.% инокулирующей добавки.

Таблица 1

Влияние различных элементов на смачивание меди

Состав сплава	Температура солидус, °С	Угол смачивания, град.	Поверхностное натяжение, Н/м	Удельная электрическая проводимость, МСм/м	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	Твердость, НВ	Предел прочности на сжатие, $\sigma_B$ , МПа
Cu	1083	140	1,81	57,0	401	35	62
Cu + 1% Cr	1077	40	0,48	37,0	260	52	66
Cu + 5% Ni	1110	132	1,70	28,0	197	120	80
Cu + 10% Ni + 2% Nb	1095	6	0,04	21,0	148	179	98
Cu + 9% P	770	84	1,01	6,9	49	210	117

Таблица 2

Влияние фосфора на свойства меди

Состав сплава	Температура солидус, °С	Угол смачивания, град.	Поверхностное натяжение, Н/м	Удельная электрическая проводимость, МСм/м	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	Твердость, НВ	Предел прочности на сжатие, $\sigma_B$ , МПа
Cu	1083	140	1,81	57,0	401	35	62
Cu + 3% P	990	121	1,63	9,8	69	90	81
Cu + 5% P	910	105	1,52	8,7	61	132	95
Cu + 7% P	840	89	1,25	8,2	58	171	106
Cu + 9% P	770	84	1,01	6,9	49	210	117

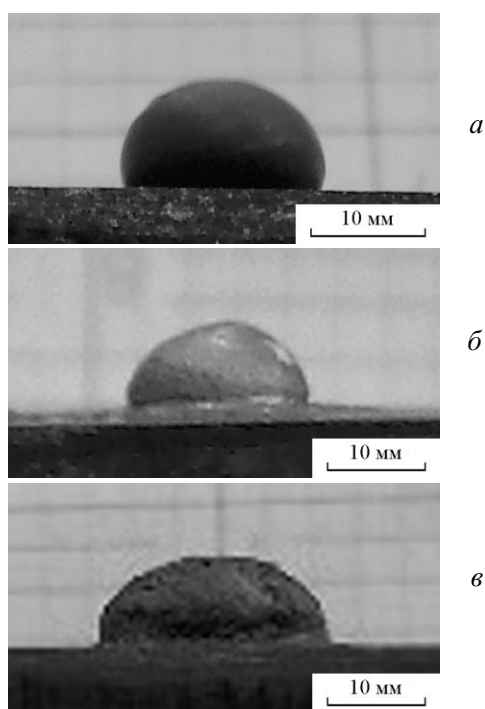


Рис. 5. Картина изменения характера смачиваемости графитовой поверхности каплей расплава меди с различным содержанием фосфора: *а* – 0%, *б* – 5%, *в* – 9%.

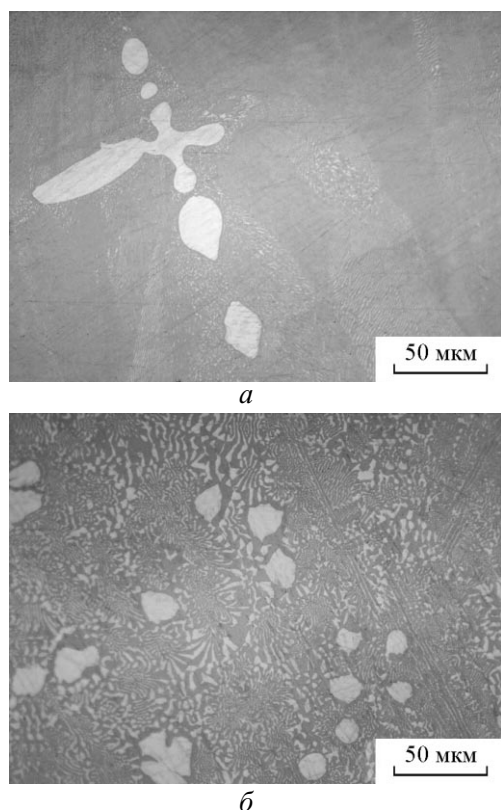


Рис. 6. Структура сплава: *а* – до инокулирования; *б* – после инокулирования.

При инокулировании в первоначальный момент центры кристаллизации образуются в зонах с наиболее низкими температурами (у стенок отливки). На рис. 6 представлены фотографии микроструктуры доэвтектического медно-фосфористого сплава до и после инокулирования. На рис. 6*а* видны крупные включения фосфидной эвтектики, в то время как на рис. 6*б* наблюдаются более мелкие включения фосфидной эвтектики, которые равномерно рассредоточены по всему сечению матричного сплава.

В ходе экспериментов был получен оптимальный по составу медный сплав — Cu – P – Ni – Nb, а также установлено, что добавление в него инокуляторов в количестве 9,5 масс.% позволяет измельчить структуру сплава и повысить его механические свойства.

Таким образом, удалось создать оригинальные матричные сплавы на основе меди, обладающие высокой проникающей способностью в мелкие графитовые поры, что должно облегчить пропитку углеграфитовых материалов при небольшом избыточном давлении, не используя для этой цели дорогостоящую автоклавную технологию.

## Выводы

1. Применение фосфора в качестве медно-фосфористой лигатуры позволяет повысить степень инфильтрации медных расплавов в поры углеграфита.
2. Добавка хрома и никеля повышает прочностные свойства меди и понижает поверхностное натяжение на поверхности углеграфита.
3. Добавка ниобия в присутствии хрома или никеля уменьшает поверхностное натяжение меди на поверхности углеграфита.
4. Проведение инокулирования медных сплавов является целесообразным, так как позволяет измельчить структуру зерен и повысить прочностные свойства сплавов.

## Литература

1. Тучинский Л.И. Композиционные материалы, получаемые методом пропитки. М.: Металлургия, 1986, 208 с.
2. Белов С.В. Пористые металлы в машиностроении. М.: Машиностроение, 1976, 184 с.
3. Заявка ФРГ №2411584, МКИ В22F3/26. Пропитка углеграфита медью.
4. Костиков В.И., Варенков А.Н. Взаимодействие металлических расплавов с углеродными материалами. М.: Металлургия, 1981, 184 с.
5. 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.
6. Красовский В.П. Поверхностное натяжение и плотность медь-титановых расплавов. Расплавы, 2003, № 4, с. 18 – 23.
7. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. Пер. с англ. И.Г. Абидара. М.: Мир, 1979, 568 с.
8. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник; в 3-х томах; т. 2. Под общей ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1997, 1024 с.

**Гулевский Виктор Александрович** — Волгоградский государственный технический университет, кандидат технических наук, доцент. Специалист в области материаловедения углеродных материалов и металлов.

**Антипов Валерий Иванович** — Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области порошковой металлургии, покрытий и композиционных материалов.

**Колмаков Алексей Георгиевич** — Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, доктор технических наук, заведующий лабораторией, заместитель директора института. Специалист в области композиционных и наноматериалов, мультифрактального анализа, синергетики. E-mail: kolmakov@imet.ac.ru.

**Виноградов Леонид Викторович** — Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, кандидат технических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области порошковой металлургии, покрытий и композиционных материалов.

**Лазарев Эдуард Михайлович** — Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области структурного анализа, Оже- спектроскопии и покрытий.

**Мухина Юлия Эдуардовна** — Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, кандидат технических наук, научный сотрудник. Специалист в области структурного анализа и физикохимии неорганических материалов.

**Мухин Юрий Александрович** — Волгоградский государственный технический университет, аспирант, ассистент. Специалист в области материаловедения углеродных материалов и металлов.

**Кидалов Николай Алексеевич** — Волгоградский государственный технический университет, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой. Специалист в области литейного производства.