

Исследование свойств скелетных графитовых композитов, пропитанных металлическими сплавами под высоким давлением

В. А. Гулевский, В. И. Антипов, Л. В. Виноградов, А. Г. Колмаков,
Э. М. Лазарев, Ю. Э. Мухина, А. С. Гордеев

По разработанной технологии пропитки графитовых каркасов с пористостью 8 – 25 %, получены скелетные композиционные материалы “графит – металлический сплав”, сочетающие высокие антифрикционные свойства и химическую стойкость графита с присущими металлам хорошей механической прочностью и высокой электропроводностью. Приведены результаты металлографических исследований и оценки свойств полученных композиционных материалов (КМ) с металлической матрицей.

Ключевые слова: композиционные материалы, пропитка, углеграфит, смачивание, высокое давление.

In virtue of the developed technology, allowing to impregnate carbon skeletons with porosity 8 – 25 %, skeleton composites “carbon – metal alloy”, combining high antifriction properties and chemical endurance of carbon with good mechanical strength and high conductivity natural to metals, were obtained. The results of the metallographic studies and properties value of the obtained composites with metal matrix are given.

Key words: composite materials, impregnation, carbon-graphite, wetting, high pressure.

Введение

Благодаря своим уникальным свойствам углеграфитовые материалы находят все более широкое применение при создании, например, компрессоров или насосов для химически агрессивных сред. К таким КМ относятся скелетные композиты углеграфит – металл, обе составляющие которых механически проникают друг в друга по способу “скелет в скелете”. Они применяются для изготовления деталей узлов трения различных машин и агрегатов, работающих без смазки, обладают химической стойкостью, высокой теплопроводностью и другими необходимыми свойствами. Плотные КМ получают путем пропитки углеграфитового каркаса жидким металлом.

В качестве уплотнительных элементов трения широко применяют материалы, пропитанные баббитом Б83, сплавом свинца и олова С05. Эти материалы непроницаемы для жидкостей и газов, имеют необходимую прочность и износостойкость при трении в жидких средах, однако их рабочие тем-

пературы не превышают 250°С. Применение сурьмы в качестве пропитывающего материала позволяет получать материалы, работоспособные при температурах до 500°С. Кроме того, известно, что оптимальными, для антифрикционного применения, свойствами обладают материалы, пропитанные сурьмой, вследствие малой склонности последней к схватыванию при трении по стали, работоспособной в узлах трения при повышенных нагрузках и скоростях [1].

Цель работы — определение влияния сурьмы на физико-механические, теплофизические и антифрикционные свойства углеграфитовых материалов: специально подготовленных для пропитки заводом “Электрокарбон” (Словакия) и элементах (образцах), вырезанных из ниппелей электрометаллургических электродов фирмы “Сигри” (Германия).

Материалы и методы исследования

Углеграфитовый материал “Сигри” — графитированный, крупнозернистый, размер отдельных

зерен достигает 0,1 – 0,17 мм, пористость равномерная, общий объем пор — 9 – 12 %, в том числе открытых — 5 – 7 %, размер пор — 10 – 90 мкм. Материал завода “Электрокарбон” — графитированный, мелкозернистый, размер зерен 0,06 – 0,08 мм, пористость материала равномерная, конфигурация пор разветвленная, сложная, общий объем пор — 20 – 25 %, в том числе открытых — 10 – 15 %, размер пор — 10 – 50 мкм. Материалы до пропитки сурьмой отличались по таким основным характеристикам параметрам как плотность, прочность, теплопроводность.

Пропитку материалов сурьмой проводили при температуре 700 – 750 °С под давлением, изменяющимся от 0 до 10 МПа по заданному режиму. Каркасы предварительно вакуумировали, давление разрежения не менее 0,01 МПа.

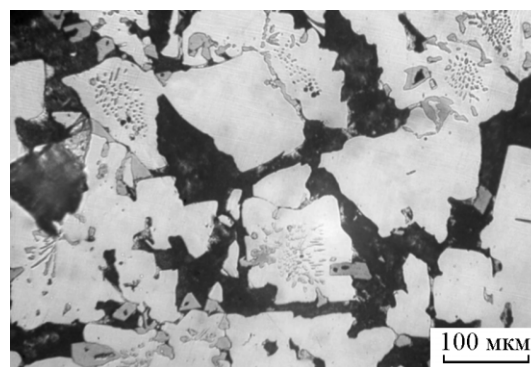
Удельное электросопротивление определяли на цилиндрических образцах диаметром $20 \pm 0,2$ мм и высотой 5 мм вихревым методом на приборе “Вихрь-АМ” по ГОСТ 2733-87 после предварительной подготовки образцов по ГОСТ 193-79. Линейную усадку — по стандартной методике ГОСТ 16317-81. Прочность измеряли на таких же образцах, при максимальной нагрузке 10000 Н (на сжатие).

Плотность определяли по заполнению открытых пор, объем которых оценивали на образцах, предварительно пропитанных водой в вакууме, с последующим определением веса и объема воды. Сходимость результатов с определением открытой пористости на ртутном пористометре (предел погрешности), составила менее одного процента.

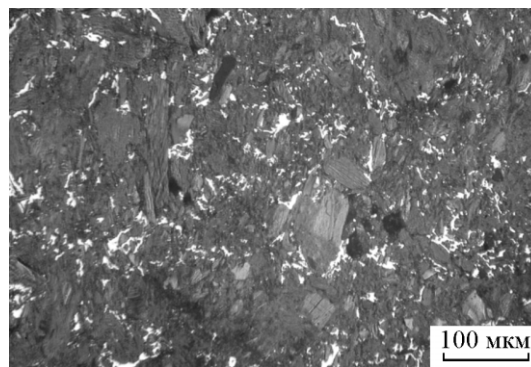
Результаты и обсуждение

В качестве анализируемого показателя использовали отношение площади поры на микрошлифе, занятой металлом, к общей площади поры [2]. Наиболее полно (на 85 – 100 %) заполнились поры размером 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 %. Микроструктурный анализ пористости углеграфитов (рис. 1) свидетельствует о том, что крупные поры связаны друг с другом сетью более мелких. Максимальное заполнение пор зависит от оптимальной скорости и температуры пропитки, а также от общего времени и интенсивности взаимодействия углеграфитового каркаса с металлом.

Давление для осуществления пропитки, например, свинцом создают нагревом емкости. За счет разницы коэффициентов объемного расширения материала емкости и пропитывающего сплава



а



б

Рис. 1. Микроструктура сплава системы сурьма – олово – никель (а) и углеграфита “Electrocarbon CG-365”, пропитанного данным сплавом (б).

последний расширяется больше, чем рабочий объем емкости, но, поскольку емкость закрыта герметично, в ней создается давление.

Давление определяли с учетом расширения пропитывающего сплава с начальным объемом $(V_0 + V_{II})$, где V_0 — исходный объем пропитывающего сплава в емкости для пропитки при температуре начала пропитки, м³; V_{II} — объем открытых пор в пропитывающем углеграфитовом каркасе, м³.

Реализуемое при пропитке давление можно определить по формуле:

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

где $\beta - \beta_c$ — разница коэффициентов объемного расширения пропитывающего сплава и материала емкости для пропитки, соответственно, в диапазоне температур пропитки, град⁻¹; δ — сжимаемость пропитывающего сплава при температуре пропитки, Па⁻¹; Δt_1 — температура перегрева пропитывающего сплава, то есть давление прямо пропорционально температуре перегрева пропитывающего сплава.

Искусственно расчленим температуру на две составляющие: Δt_0 — расширение жидкого пропитывающего сплава с начальным объемом V_0 до

объема ($V_0 + V_{II}$) и Δt_1 — расширение сплава с начальным объемом ($V_0 + V_{II}$) для создания давления P . Общая температура перегрева пропитывающего сплава в замкнутом объеме емкости для пропитки определяется зависимостью:

$$\Delta t = \Delta t_0 + \Delta t_1 = \frac{V_{II} + V_{II} P \delta}{V_0 (\beta - \beta_c)} \quad (2)$$

Глубина проникновения пропитывающего металла в каркас прямо пропорциональна корню квадратному из времени, в нашем случае эта тенденция наблюдалась в области невысоких давлений 0 – 5 МПа, поэтому временной показатель определяли косвенными технологическими параметрами, он составлял 10 – 15 мин. Переменный параметр, температура, в изучаемом интервале не оказывал решающего влияния на прирост массы металла в углеродном материале после пропитки. Скорость заполнения свободных пор прямо зависит от величины давления. Однако верхний предел давления наряду с повышением физико-механических свойств и снижением удельного электросопротивления материала (таблица), то есть максимальное заполнение пор, приводит к разрушению внутренней структуры углеграфитового каркаса и неравномерному распределению металла в объеме композита.

Вид зависимости, представленный на рис. 2 характерен для всех углеграфитовых каркасов и матричных сплавов на основе сурьмы, меди, свинца. Участок *a* соответствует интервалу температур, в котором перегрев сплава создает давление, не превышающее противодействие в порах углеграфитового каркаса, и поэтому пропитки нет. На участке *b* – I происходит эффективное заполнение пор углеграфита пропитывающим сплавом, вследствие создания необходимых условий для пропитки, то есть создается давление, превышающее капиллярное давление ΔP_y . Однако разница величин давлений позволяет заполнить поры 30 – 60 мкм, которые

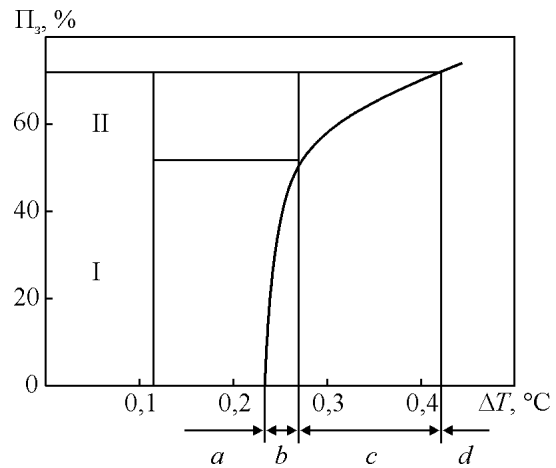


Рис. 2. Зависимость степени заполнения пор углеграфита сплавом свинца от величины его перегрева: $\Delta T = (T_2 - T_1)/T_2$; $T_1 = \text{const}$ (400°C).

составляют в общем объеме открытой пористости около 48 %, этим можно объяснить резкое увеличение степени заполнения (Π_3) углеграфита сплавом на участке *b* – I, хотя эта величина давления все же недостаточна для заполнения других пор. Для комплектного заполнения углеграфита увеличивали давление. В результате, на участке *c* – II осуществляется заполнение пор размером 0 – 30 мкм, 60 – 150 мкм, составляющих в общем объеме открытой пористости 15 – 20 % и 25 – 30 %, соответственно, что приводит к 60 – 70 %-ному оптимальному заполнению открытой пористости скелетных КМ с требуемыми физико-механическими свойствами (таблица), такие КМ уступают по этому показателю зарубежным аналогам. На участке *d* отмечено заметное снижение интенсивности заполнения при соответствующем повышении давления пропитки, которое зависит, кроме того, от размеров оставшихся незаполненными пор, их распределения, разветвленности, шероховатости поверхности и т.п.

Таблица

Свойства материалов до и после пропитки сурьмой и медью

Свойства	“SGL Carbon AG”, Германия		“Schunk GmbH”, Германия			“Electrocarbon Topolcany”, Словакия	
	графит	графит + Sb	графит	графит + Sb	графит + Cu	графит	графит + Cu
Плотность, кг/м ³	1780	2400	1650	2300	2500	1630	2260
Прочность, МПа							
при сжатии	140	210	130	250	210	115	220
при изгибе	45	60	45	80	75	38	69
Коэффициент линейного расширения при температуре 20 – 200°C, 10 ⁻⁶ , К ⁻¹	2,4	2,5	3,5	4,2	5,0	1,8	2,2
Теплопроводность, Вт/(м·К)	12	23	17	13	20	27	32
Удельное электросопротивление, (Ом·мм ²)/м	20	5	—	—	—	18	3,7

Следует отметить, что в последние годы при производстве КМ стали широко применять автоклавный и компрессионный методы пропитки. Оба этих способа имеют ряд недостатков, затрудняющих получение композитов. Так, автоклавный метод требует использования дорогостоящего оборудования для проведения пропитки и к тому же является взрывоопасным, так как в качестве рабочей среды применяется сжатый газ, находящийся под высоким давлением. При компрессионной пропитке возникает проблема обеспечения герметичности зазора между втулкой литейной формы и пуансоном, создающим давление до 100 МПа.

Управлять свойствами композиции можно не только изменением технологических параметров процесса пропитки, но и направленным легированием сплава с целью создания определенных свойств на границе контакта “сплав – углеграфитовый каркас” (смачиваемость, жидкотекучесть, проникающая способность, испаряемость), а также необходимыми изменениями свойств всего объема сплава (прочность, пластичность, усадка, коррозионная стойкость). Свойства материалов, полученных жидкофазной пропиткой без автоклавирования и компрессионной пропитки, и использование специально разработанных сплавов сурьмы с использованием углеграфитовых каркасов “Сигри” (Германия) [3], “Шунк” (Германия) [4] и “Электрокарбон” (Словакия) [5], представлены в таблице.

После пропитки сурьмой механические характеристики материалов заметно возросли. Так прочность при испытаниях и на растяжение и на сжатие увеличилась в 1,3 – 1,5 раз. Улучшились и физические характеристики: плотность возросла в 1,35 раза, а теплопроводность почти в два раза при четырехкратном снижении удельного электропротiwления.

Испытания КМ “углеграфит – сурьма” в условиях сухого трения и в среде дистиллированной воды при

окружной скорости 5 м/с и нагрузке 5 МПа, где в качестве контртела использовали цилиндр из стали 12Х18Н10Т показали, что средний износ составил 0,12 мм за 100 ч.

Заключение

Пропитка матричными сплавами на основе сурьмы и меди повышает износостойкость материалов в 1,5 – 2 раза, что согласуется с данными ведущих фирм мира “Рингсдорф” (Германия), “Шунк” (Германия), “Морган” (Великобритания) “Ле Карбон” (Франция), выпускающих подобные материалы.

Полученные КМ имеют более высокие, чем исходные углеграфитовые каркасы до пропитки, показатели прочности и теплопроводности, меньшее удельное электросопротивление, а также исключают возможность инфильтрации агрессивной среды. Эффективность заполнения открытых пор в процессе жидкофазной пропитки углеграфитов в значительной мере обусловлена характером их пористой структуры, в том числе размерами пор.

Литература

1. Носовский И. Г. Влияние газовой среды на износ металлов. Киев: Техника, 1968, 180 с.
2. Кокушкин И. Г., Костиков В. И., Кревецкий Г. А. и др. О заполнении разноразмерных пор графита при жидкофазной пропитке. Цветные металлы, 1989, № 2, с. 73 – 75.
3. Бутырин Г. М. Высокопористые углеродные материалы. М.: Химия, 1975, 167 с.
4. Антифрикционные материалы на основе углерода. Проспект фирмы “Шунк” (Schunk Kohlenstofftechnik GmbH), Германия, 2006, 22 с.
5. Швайгховер А., Крхо С. Углеграфитовый материал для пропитки металлами. Отчет о научном исследовании ОМММ САН, Братислава и ЗСЭ “Электрокарбон”, Топольчани, 1987, 41 с.

Статья поступила в редакцию 20.06.2011 г.

***Гулевский Виктор Александрович** — Волгоградский государственный технический университет, кандидат технических наук, доцент. Специалист в области материаловедения углеродных материалов и металлов. E-mail: mitlp@vstu.ru.*

***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. Специалист в области композиционных и наноматериалов, мультифрактального анализа, синергетики.

Виноградов Леонид Викторович — 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.

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.

Гордеев Александр Семёнович — Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, научный сотрудник. Специалист в области рентгеноструктурного анализа и Оже-спектроскопии.