

Бориды — компонент меднографитовых композиционных материалов с повышенными эксплуатационными свойствами

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

Проведен анализ влияния боридов титана, молибдена, хрома на структуру и свойства меди. Изготовлены углеграфитовые композиционные материалы (КМ), пропитанные многокомпонентными сплавами на основе меди.

Ключевые слова: медь бориды, пропитка, углеграфит, смачивание, краевой угол.

The effect of borides of titanium, molybdenum, and chromium on the structure and properties of copper is evaluated in the paper, as well as results of the experiments on the production of carbon-graphite composite materials impregnated with multicomponent copper-based alloys are shown.

Key words: copper, borides, impregnated, carbon-graphite, wetting, contact angle.

Введение

КМ, получаемые методом пропитки, в котором матричный металл или сплав механически проникает в твердый каркас, заполняя поры и образуя сложную структуру типа “скелет в скелете”, получают всё более широкое распространение. Пропитка, обеспечивая сочетание в одном материале веществ с различными свойствами, дает возможность получить широкую гамму новых композитов [1,2] и выбрать из них обладающий требуемыми эксплуатационными свойствами. Из используемых для пропитки углеграфита таких металлов как медь, серебро, олово, свинец, сурьма, хотя и не смачивающих углеграфит (краевые углы более 90° [3] при температурах плавления) медь нашла широкое применение, особенно, для электротехнических изделий. Однако значительная усадка при температурах пропитки, невысокие прочностные свойства, отсутствие смачивания (краевой угол на поверхности углеграфита равен 140° при 1100°C) и дороговизна ограничивают область применения меди.

Цель работы — разработка сплавов на основе меди, удовлетворяющих требованиям: усадка, близкая

к нулевой, хорошая проникающая способность, то есть низкая вязкость, повышенная механическая прочность и электропроводность.

Материалы и методика эксперимента

В качестве основы литейных матричных сплавов использовали медь марки М1 (ГОСТ 859-2001), для каркаса — углеграфит марки АГ-1500, а для повышения механических характеристик — бор и бориды таких тугоплавких металлов, как титан, хром, молибден. Объектом сравнения служила медь марки М00 (ГОСТ 859-2001). Изготовление композитов проводили пропиткой матричными сплавами под давлением 12 МПа при температуре 1230°C и выдержке под давлением в течение 20 мин. Плавляли матричные сплавы в индукционной печи вакуумной литейной машины (Indutherm VC-400) с перемешиванием расплава. Линейную усадку определяли по стандартной методике (ГОСТ 16317–81), смачивание — по известному методу лежащей капли с расчётом краевого угла смачивания и поверхностное натяжение по методу Дарси, исходя из контура капли расплава на углеграфите при 1175°C . Проникающую способ-

Таблица 1

Значения глубины затекания, краевого угла смачивания, линейной усадки для сплавов меди разного состава

Свойства	Химический состав сплава, масс. %					
	Cu	Cu – 9% P	Cu – 16 % B	Cu – 1 % TiB ₂	Cu – 1 % Mo ₂ B	Cu – 1 % CrB ₂
Среднее значение глубины затекания, мм	—	27,0	9,0	12,0	9,0	8,0
Краевой угол смачивания, град.	140	84	125	124	122	—
Линейная усадка, %	1,32	—	1,07	0,87	1,01	1,22
Глубина затекания в капилляр, мм	—	—	9,0	12,0	9,0	8,0

ность сплава в углеграфит оценивали по глубине затекания в отверстия диаметром 1 мм в углеграфитовых стаканах. Плотность КМ определяли по доле заполнения открытых пор, прочностные свойства (при испытаниях на сжатие с максимальной нагрузкой 10000Н), твёрдость по Бринелю и удельную электрическую проводимость (вихревой метод на приборе ВихрьАМ по ГОСТ 27-333-87) на образцах диаметром $20 \pm 0,2$ мм и высотой 5 мм после предварительной подготовки (по ГОСТ 193-79).

Результаты экспериментов и их обсуждение

Проникающую способность исследуемых сплавов (жидкотекучесть) оценивали по глубине затекания (средняя из трёх опытов) и расчётом веса и объёма сплава, протекшего через отверстия в углеграфите (четыре в каждом образце) в атмосфере аргона. Данные о глубине затекания представлены в табл. 1, там же для сравнения приведено значение глубины затекания для сплава меди с оптимальным содержанием фосфора [4, 5].

При такой имитации процесса проникновения сплава в поры углеграфитового каркаса через отверстия свободно протекало 0,05 – 0,5 г металла, а расчётная максимальная глубина затекания составляла 84 мм в случае открытых вертикальных пор диаметром 1,0 мм и 27 мм при диаметре 0,5 мм, соответственно. На практике поры углеграфитового каркаса имеют меньшее сечение и более сложную конфигурацию. Оценка отношения площади поры занятой сплавом ко всей площади поры [6] проводилась по результатам микроструктурного анализа углеграфитных матриц на шлифах. Следует отметить тот факт, что крупные поры связаны друг с другом сетью более мелких. Количество пор размером менее 30 мкм, заполняемых наиболее полно (более 85%) достигает ~ 30% от общего количества пор. С увеличением размера пор степень заполнения снижается до ~ 30%. Глубина проникновения сплава в поры каркаса зависит и от краевого угла смачивания, который для нелегированной меди составляет 140° при 1100°С [7], (из-за чего собственно медь не смачивает и не проникает в углеграфит). Легирование

её бором и боридами снижает величину угла на 10 – 13%, результаты измерений сведены в табл. 1.

Наблюдаемое снижение краевых углов смачивания при легировании бором и боридами можно связать, как и в случае легирования меди фосфором, никелем, ниобием, хромом [5,6], с появлением их в межфазных слоях, формированием барьерного покрытия и обеспечением необходимого сцепления с углеграфитом.

Таким образом, полученные экспериментальные данные и по глубине затекания и по смачиванию (величины краевых углов значительно больше 90°) наряду с известными данными [7] о небольшой работе выхода ($100 - 600$ мДж·м⁻²), что значительно меньше поверхностного натяжения жидкого мелалла) свидетельствует о том, что силы когезии преобладают над силами адгезии. А анализируемые системы боридов с медью характеризуются физическим взаимодействием типа Ван-дер-Вальса, причём величины энергии дисперсионного взаимодействия близки к значениям работы выхода, и это обстоятельство подтверждает отсутствие химического взаимодействия в этих системах.

Заполнение пор графитового каркаса зависит и от линейной усадки металлического компонента композита. В табл. 1 приведены экспериментальные данные о линейной усадке и о глубине затекания, свидетельствующие о благотворном влиянии боридов.

КМ, как правило, имеют свойства как углеграфита (высокие антифрикционные свойства, устойчивость при высоких температурах, химическая стойкость и др.) так и свойства металлического компонента (высокие механическая прочность, пластичность, электро и теплопроводность) [2]. Такие материалы, в которых оба компонента проникают друг в друга по способу “скелет на скелет”, используют, прежде всего, в качестве уплотнений в гидродинамических устройствах, подшипниках скольжения, направляющих, электрофрикционных материалах токоприёмников для электрической тяги и пр.

Графитовый каркас, обладая трибологическими свойствами, обеспечивает формирование вторичного металлического скелета, что в свою очередь, влияет

Механические свойства графито-медных композитов

Свойства	Графит	Медь	Сплавы, масс.%			
			Cu – 1,6% В	Cu – 1 % TiB ₂	Cu – 1 % Mo ₂ B	Cu – 1 % CrB ₂
Плотность, г/см ³	1,6 – 2,5	8,94	8,83	8,88	8,93	8,93
Твердость, НВ	1 – 2*	60 – 70	76	86	81	83
Прочность $\sigma_{сжат}$, МПа	24 – 30	30 – 35	46	52	49	50
Теплопроводность, λ , Вт/(м·К)	1,0 – 3,2	380 – 400	280	330	320	325
Удельная электропроводность, МСм/м	0,125	57 – 58	42	47	45	46

*По шкале Мооса.

на физические и механические свойства композита. Металлическая компонента, устраняя полностью или уменьшая пористость каркаса, ограничивая фильтрацию через изделие агрессивной среды, повышает прочность композита именно за счёт образования металлического скелета, пронизывающего графитовый каркас.

Положительное влияние боридов на механические свойства графито-медных композитов подтверждено данными испытаний, приведённых в табл. 2. В таблице приведены и некоторые электрофизические характеристики.

Сплав меди с диборидом титана оказался и по литейным (линейная усадка уменьшилась в 1,5 раза по сравнению с медью, глубина затекания в капилляр в 1,3 – 1,5 раза меньше, чем у сплавов с бором и другими боридами), и по механическим свойствам лучшим. Повышенные прочностные свойства композита из сплава, приготовленного из смеси диборида титана с титаном (замена на смесь диборида титана с титаном вместо нелегированного диборида продиктована увеличением межфазного взаимодействия сплава с графитом, повышением жидкотекучести и снижением величины краевого угла смачивания до 40° [1]), можно связать с измельчением структуры сплава-связки. Поскольку температура плавления меди (1085°C) значительно ниже соответ-

ствующих температур диборида (3220°C) и титана (1600°C), то частицы диборида до конца не растворяются в расплаве в процессе пропитки, образуя дополнительные центры кристаллизации, и служат инкуляторами при затвердевании. В то же время следует отметить, что введенные в смесь порошкообразные частицы титана успевали раствориться, снижая поверхностное натяжение и краевой угол смачивания. Именно благодаря этому удалось повысить и литейные, и прочностные свойства сплава, а композит с заполненным сплавом графит-

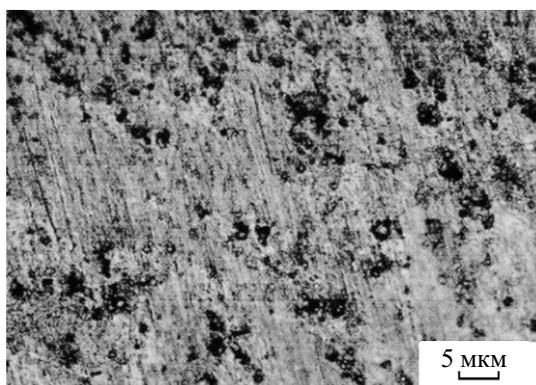


Рис. 1. Микроструктура сплава меди с добавкой 1,0 масс.% диборида титана.

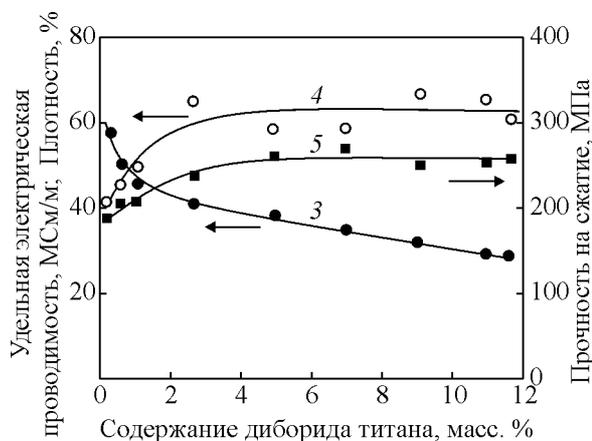
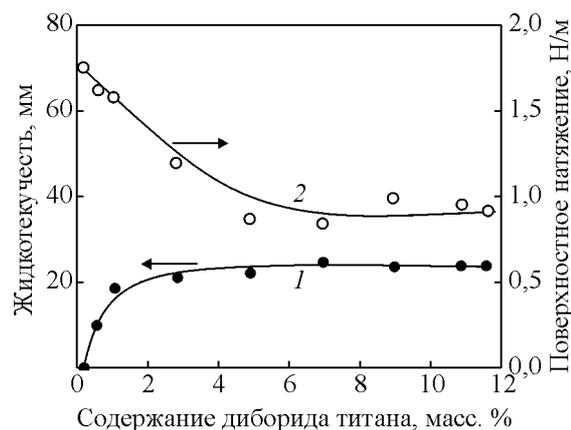


Рис. 2. Влияние легирования диборидом титана на литейные и физико-механические характеристики меди.

товым каркасом имеет более высокую плотность и прочностные характеристики. Микроструктура сплава представлена на рис. 1.

Влияние количества вводимого диборида титана на анализируемые литейные и физико-химические свойства сплава представлено на рис. 2. Из приведенных графиков видно, что поверхностное натяжение снижается в 1,8–2 раза при введении до 3–5 масс.% диборида, а затем практически мало меняется, тогда как жидкотекучесть растет во всем исследованном интервале концентраций (до 12 масс.% диборида) в 1,5–1,7 раза.

Выводы

1. Применение боридов хрома, молибдена позволяет получать методом пропитки графитового каркаса КМ с повышенными (на 10–15%) прочностными свойствами по сравнению с обычными медно-графитовыми.

2. Получен КМ с повышенными на 20–30% прочностными свойствами из сплава на основе меди, содержащий диборид титана, перспективный для электротехнического применения в качестве армированных и контактных материалов.

Литература

1. Тучинский Л.И. Композиционные материалы получаемые методом пропитки. М.: Металлургия, 1986, 208 с.
2. Костиков В. И., Варенков А.Н. Взаимодействие металлических расплавов с углеродными материалами. М.: Металлургия, 1981, 184 с.
3. Найдич Ю.В. Контактные явления в металлических расплавах. Киев: Наукова Думка, 1972, 196 с.
4. Гулевский В.А., Антипов В.И., Колмаков А.Г. и др. Матричные сплавы на основе меди для получения углеграфитовых композиционных материалов. Перспективные материалы, 2011, № 2, с. 60–64.
5. Гулевский В.А. и др. Разработка сплавов на основе меди для пропитки углеграфитовых материалов. Металлы, 2012, № 2, с. 104–118.
6. Кокушкин И.Г., Костиков В.И., Кривецкий Е.А и др. О заполнении разноразмерных пор графита при жидкофазной пропитке. Цветные металлы, 1989, № 2, с. 72–75.
7. Панасюк А.Д. Физико-химические основы формирования композиционных материалов на основе тугоплавких боридов. В сб. Бориды и материалы на их основе. Сборник трудов ИПМ АН УССР, Киев, ИПМ, 1986, с. 22–29.

Статья поступила в редакцию 11.07.2012 г.

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

Антипов Валерий Иванович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области порошковой металлургии, покрытий и композиционных материалов.

Колмаков Алексей Георгиевич — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), доктор технических наук, заведующий лабораторией. Специалист в области композиционных и наноматериалов, мультифрактального анализа, синергетики. E-mail: kolmakov@imet.ac.ru.

Виноградов Леонид Викторович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области порошковой металлургии, покрытий и композиционных материалов.

Лазарев Эдуард Михайлович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области структурного анализа, Оже-спектроскопии и покрытий.

Мухина Юлия Эдуардовна — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), кандидат технических наук, научный сотрудник. Специалист в области структурного анализа и физикохимии неорганических материалов.

Гордеев Александр Семёнович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), старший научный сотрудник. Специалист в области рентгеноструктурного анализа и Оже-спектроскопии.