

УДК 669.35:666.764:621.74

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ И КАЧЕСТВА ПРОПИТКИ АЛЮМИНИЕВЫМ РАСПЛАВОМ ПОРИСТОГО УГЛЕГРАФИТОВОГО МАТЕРИАЛА ПОСРЕДСТВОМ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ЕГО ПОВЕРХНОСТИ¹

©2023 г. В.А. Гулевский^{1*}, Л.В. Виноградов^{2*}, В.И. Антипов^{2*}, А.Г. Колмаков^{2*},
Н.Ю. Мирошкин^{1*}, В.В. Гулевский^{1*}

^{1*}Волгоградский государственный технический университет, Волгоград

E-mail: mitlp@vstu.ru

^{2*}ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва

E-mail: ltdvin@yandex.ru

Поступила в редакцию 21 сентября 2022 г.

После доработки 29 сентября 2022 г. принята к публикации 10 октября 2022 г.

Исследована возможность повышения степени заполнения открытых пор алюминиевым расплавом в процессе пропитки углеграфитового материала посредством нанесения на его поверхность металлогальванических пленочных покрытий. Использовано два типа гальванических покрытий — никелевое и комбинированное, состоящее из медного и кадмиевого слоев. Пропитка образцов с покрытиями осуществлялась по безавтоклавной технологии в специальной пропиточной камере. Показано, что металлогальванические покрытия способствуют более легкому затеканию алюминиевого расплава в полость пор, обеспечивая полноценную пропитку углеграфитового материала матричным сплавом при пониженных значениях температуры (≤ 900 °C) и давления (3—5 МПа).

Ключевые слова: пропитка; алюминий; углеграфит; композит; металлогальванические покрытия.

В настоящее время в изделиях современной техники и новом технологическом оборудовании широко используются композиты на основе пористого углеграфита, пропитанного разнообразными матричными материалами [1]. Такие композиты функционального назначения успешно заменяют дефицитные подшипниковые сплавы из цветных металлов и надежно работают при значительных нагрузках, скоростях скольжения, в условиях повышенных температур, а также в агрессивных средах. Среди обширной номенклатуры материалов на основе пористого углеграфита значительное место занимают углеграфитовые композиты, пропитанные металлами и их сплавами [2—5]. При этом получают композиты, обладающие уникальным сочетанием функциональных и конструктивных характеристик: высокие электротехнические свойства, стойкость при воз-

действии тепловых потоков, хорошая самосмазываемость при работе в условиях сухого трения, а также повышенные демпфирующие характеристики при вибрационном воздействии. Наряду с уже используемыми в качестве пропиточного материала сплавами сурьмы, меди, олова, свинца заметный интерес в последнее время стал проявляться к алюминию и его сплавам [6, 7]. Данный матричный материал, способствуя улучшению прочностных и триботехнических характеристик композита, обеспечивает хорошую электро- и теплопроводность, а также придает материалу высокую коррозионную стойкость ко многим агрессивным средам. Композиты с матрицей на основе алюминиевых сплавов могут весьма эффективно использоваться в триботехнических узлах ответственных изделий, в качестве щеток токосъемных элементов, вкладышей радиальных и упорных подшипников, направляющих втулок,

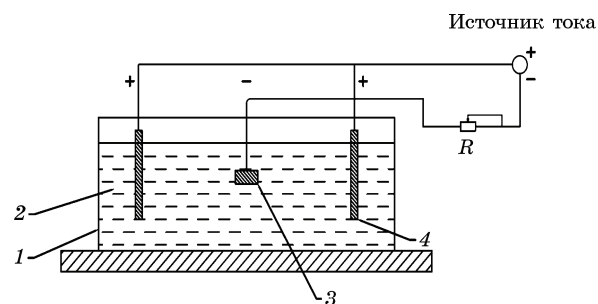
¹Работа выполнена в рамках государственного задания № 075-00715-22-00.

пластин, деталей торцевых уплотнений в изделиях машино- и приборостроения, а также в технологическом оборудовании для химической и нефтеперерабатывающей промышленности.

Чтобы изготовить качественный алюмо-углеграфитовый композит с высокими эксплуатационными характеристиками, необходимо обеспечить полноценную пропитку пористой углеграфитовой основы металлическими расплавами. Для этого обычно применяют технологию пропитки под высоким давлением (до 10 МПа) [8, 9], для реализации которой требуется весьма сложное и дорогостоящее автоклавное оборудование. В свое время был предложен более простой и менее затратный способ безавтоклавной пропитки пористого углеграфита металлическими матричными материалами [10]. Однако при использовании указанного способа рабочее давление не превышает 5 МПа, при котором не обеспечивается полноценное заполнение пор металлическим расплавом. Поэтому в данном случае, чтобы повысить степень заполняемости пор металлическим расплавом, требуется специальная дополнительная подготовка поверхности углеграфитового материала.

Поиск путей повышения эффективности и качества пропитки углеграфитовой основы алюминиевым расплавом — необходимое условие повышения свойств данного класса материалов. Задача исследования в данной работе заключалась в разработке способа модификации поверхности углеграфита пленочными металлогальваническими покрытиями, обеспечивающими более легкое проникновение расплава в открытые поры графита. Ранее такой технологический прием позволил достичь положительных результатов в случае пропитки углеграфитовой пористой основы медными расплавами [11].

Материалы и методы исследований. В качестве материала для изготовления образцов под пропитку алюминиевым расплавом использован углеграфит марки АГ-1500 (открытая пористость 15%). Образцы изготавливались в виде цилиндров диаметром и высотой 30 мм. При объеме образца 900 мм³ объем пор в нем составлял 135 мм³. В качестве матричного сплава в работе использовали литейный алюминиевый сплав АК12 следующего химического состава: Si 10—13%; Mn 0,01—0,5%; Fe 0,7%; Al — осно-



Фиг. 1. Схема устройства для нанесения гальванического покрытия: 1 — ванна; 2 — электролит; 3 — углеграфитовая заготовка; 4 — аноды

ва. В работе исследовали два типа гальванических покрытий — никелевое и комбинированное, состоящее из медного и кадмиевого слоев. Модификацию поверхности углеграфитовых образцов гальванометаллическими пленками проводили в три стадии, для чего использовалось оборудование, разработанное и изготовленное в лабораторных условиях. Очистка загрязненных участков пор осуществлялась в ванне ультразвуковым воздействием. Для заполнения пор гальваническим раствором использовали специальное устройство, обеспечивающее вакуумную дегазацию углеграфитовой заготовки. Герметизация конструкции обеспечивалась стеклянным колоколом, под которым размещалась емкость с углеграфитовым образцом, погруженным в электролит. Внутри колокола с помощью вакуумного насоса создавалось разрежение 0,01 МПа. Гальваническое покрытие на образец, подготовленный указанным способом, наносилось в пластиковой ванне, заполненной соответствующим электролитом (фиг. 1). Закрепленную углеграфитовую заготовку 3 погружали в ванну 1 с электролитом 2. В таком устройстве на поверхности углеграфитового материала, следуя методике, описанной в работе [12], формировалось тонкое металлогальваническое покрытие. В табл. 1 приведены составы используемых электролитов. Толщина покрытий и необходимые режимы их нанесения подбирали по справочным данным [13].

Пропитку образцов алюминиевым расплавом осуществляли в два этапа: на первом в одном тигле расплавляли подготовленный сплав алюминия, в то время как другой тигель с образцами, покрытыми гальваническим слоем, предварительно нагревали до 400 °С. Затем тигель с образцами заливали расплавленным алюминием и нагрева-

Таблица 1

Составы используемых электролитических растворов, г/л

Компонент электролита	Электролит		
	медный	кадмиевый	никелевый
Кадмий сернокислый	—	60—65	—
Аммоний сернокислый	—	30—35	—
Алюминий сернокислый	—	25—30	—
Желатин	—	0,6—1	—
Медь сернокислая	200—250	—	—
Серная кислота	50—70	—	—
Спирт	15—20	—	—
Сульфат никеля	—	—	140—150
Сульфат магния	—	—	15—20
Сульфат натрия	—	—	50—55
Борная кислота (сухая)	—	—	15—20



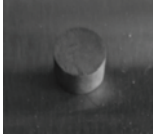
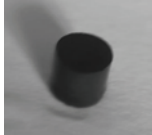
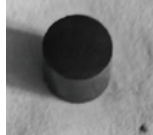
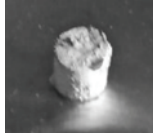
Фиг. 2. Установка для вибровакuumной пропитки алюминиевым расплавом углеграфитового образца с гальваническим покрытием

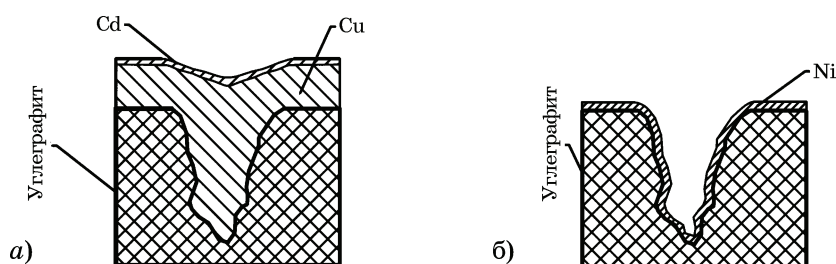
ли до температуры, превышающей температуру плавления сплава на 50 °С. Подготовленный таким способом тигель с образцами помещали под вакуумный колокол, установленный на вибрационном столе (фиг. 2). Через 7 мин вибровакuumной обработки осуществлялась окончательная пропитка углеграфитовых заготовок с покрытием. Использовалась безавтоклавная технология в специальной пропиточной камере [11]. При этом избыточное давление в камере не превышало 3 МПа. Структуру и химический состав матричного металла в композите исследовали с помощью двухлучевого электрон-

ного сканирующего микроскопа Versa 3D. Степень заполнения открытых пор (полнота пропитки) оценивали по изменению массы углеграфитовой заготовки до и после ее пропитки (табл. 2).

Результаты исследований и их обсуждение. При выборе видов гальванических покрытий авторы исходили из следующего. Предполагали, что медно-кадмиевое покрытие должно содействовать улучшению смачивания углеграфитовой поверхности каркаса алюминиевым расплавом благодаря уменьшению краевого угла смачивания. Это должно улучшить проницаемость расплава в открытые поры и повысить степень их заполнения. Нанесение никелевой пленки должно было способствовать снижению температуры пропитки и обеспечивать максимальное заполнение пор при относительно низком рабочем давлении (≤ 5 МПа). Примененная в работе предварительная вакуумная пропитка углеграфитовых заготовок электролитом способствовала образованию тонкой гальванической пленки как на внешней поверхности образца, так и на внутренних стенках открытых пор (фиг. 3). Важно подчеркнуть, что осаждаемые металлы имели степень химической чистоты 99,9%, что позволило точно рассчитать расход легирующих элементов. При этом, изменяя толщину покрытия, можно добиться полного закрытия поры, что делает углеграфитовые за-

Изменение массы (привес) Δm углеграфитового каркаса в ходе получения композита

Показатель	Этап проведения контроля				
	исходный	после УЗК отчистки	дегазация в растворе электролита	гальваническое покрытие	после пропитки
Вид образца углеграфитового каркаса					
Вид покрытия на образцах	Медно-кадмиевое покрытие				
Масса, г	1,812	1,778	1,908	2,213	3,182
Δm , %	—	—	5,298	22,13	66,391
Вид покрытия на образцах	Никелевое покрытие				
Масса, г	1,827	1,876	1,997	2,103	2,894
Δm , %	—	2,68	9,30	15,106	58,401



Фиг. 3. Схематическое изображение поры после дегазации и нанесения гальванического покрытия: а — медного (250 мкм) и кадмиевого (30 мкм); б — никелевого (50 мкм)

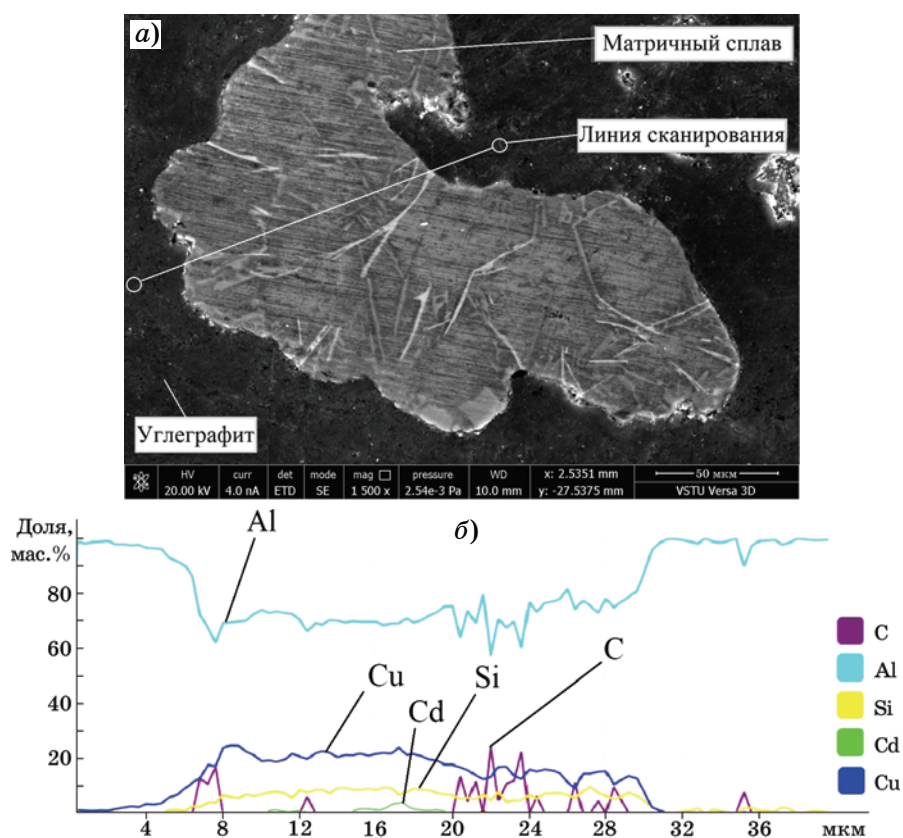
готовки защищенными от разного рода загрязнителей и влаги. Последнее обстоятельство позволяет складировать и хранить такие заготовки до последующей пропитки.

Процедура нанесения комбинированного медно-кадмиевого покрытия состояла из двух этапов. На первом этапе углеграфитовый образец вакуумировали в описанном выше устройстве для вибровакuumной обработки, обеспечивали частичное заполнение открытых пор в нем медьсодержащим электролитом. Длительность процедуры составляла 7 мин. Далее на подготовленный таким образом углеграфитовый образец гальваническим способом последовательно наносилось медное покрытие, а поверх него осаждалась кадмиевая пленка.

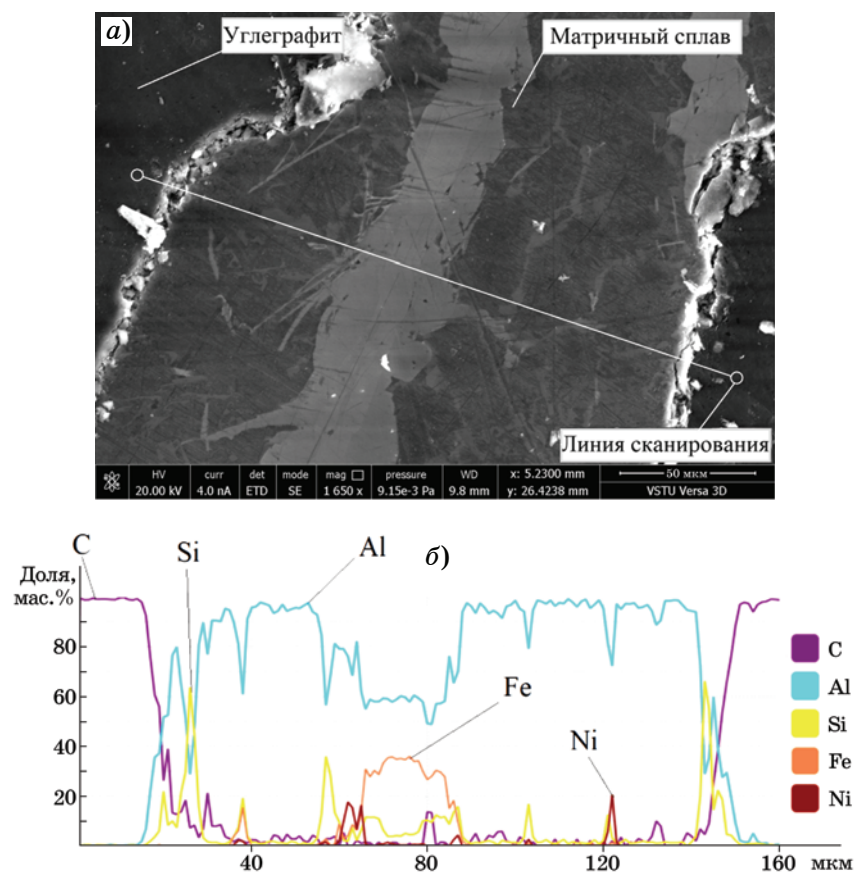
Исследование образцов показало, что предварительная дегазация пористого углеграфита в электролите и последующая гальванизация обеспечивают нанесение металли-

ческой пленки не только на поверхность образца, но и на внутреннюю поверхность поры. Затем образец с комбинированным покрытием пропитывали алюминиевым расплавом по безгазостатной технологии [11] при температуре 900 °С.

Электронно-микроскопические исследования структуры углеграфитовых образцов с медно-кадмиевым покрытием, пропитанных алюминиевым расплавом, позволили установить наличие металла в приповерхностном слое графита на глубине 0,4 мм. При этом, как показали металлографические исследования микроструктуры пропитанных образцов (фиг. 4), внешний слой кадмия толщиной 30 мкм практически полностью растворяется в алюминиевой матрице. В то же время медное гальваническое покрытие толщиной 250 мкм за время пропитки целиком в алюминиевом сплаве не растворяется. Из этого следует, что, изменяя толщину гальва-



Фиг. 4. Микроструктура (а) и элементный состав (б) участка с заполненной алюминиевым расплавом порой в углеграфитовом материале с нанесенным на поверхность медно-кадмиевым гальваническим покрытием



Фиг. 5. Микроструктура (а) и элементный состав (б) композита на основе углеграфита с никелевым покрытием после пропитки под давлением 3 МПа алюминиевым сплавом

нопокрытий, можно обеспечить на межфазной границе углеграфит/алюминиевый сплав концентрированное легирование матричного материала. При этом температуры 900 °С оказалось достаточно для достижения температуры рекристаллизации медного покрытия. Это позволяет предположить, что под действием избыточного давления в 3 МПа матричный расплав алюминия выступает в роли жидкого поршня, проталкивающего материал легирующего покрытия в глубь поры.

В случае углеграфитового материала с никелевым покрытием уже на этапе предварительной вибрационной пропитки в вакууме никелевое покрытие начинает растворяться в алюминиевой матрице (легировать матричный сплав), частично заполняя пространство поры и покрывая ее стенки, т.е. на межфазной границе наблюдается эффект, сопровождающийся частичным заполнением пор.

На втором этапе пропитки, осуществляемой по безгазостатной технологии под давлением 3 МПа и при температуре 900 °С, нанесенное на углеграфитовый образец никелевое гальванопокрытие толщиной 50 мкм полностью растворяется в алюминиевом расплаве (фиг. 5). В этом случае никелевое гальванопокрытие на поверхности углеграфитового материала проявляет себя в роли твердой смазки для матричного алюминиевого расплава, облегчающей его затекание в пору до полного ее заполнения. Это существенно облегчает пропитку углеграфита, обеспечивая высокое качество композиционного материала.

Выводы. 1. Модификация поверхности пористого углеграфитового материала гальваническими медно-кадмиевым и никелевым покрытиями обеспечивает полноценную пропитку данного материала алюминиевым расплавом при температуре нагрева печи ≤900 °С и давлении 3—5 МПа.

2. Гальваническое никелевое покрытие поверхности углеграфитового пористого материала, облегчая затекание алюминиевого расплава в полость открытых пор, обеспечивает полноценную пропитку пористого материала матричным сплавом; свойства композита при этом существенно повышаются.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тучинский, Л.И. Композиционные материалы, получаемые методом пропитки / Л.И. Тучинский. — М. : Металлургия, 1986. 208 с.
2. Матусевич, А.С. Композиционные материалы на металлической основе / А.С. Матусевич. — Минск : Наука и техника, 1978. 216 с.
3. Schunk Kohlenstofftechnik GmbH. Germany. <http://www.schunk-group.com> (дата обращения: 11.03.2018).
4. Берент, В.Я. Перспективы применения металлоуглеродных контактных вставок для токосъема на железных дорогах России / В.Я. Берент // Вестн. науч.-исслед. ин-та железнодорож. транспорта (Вестн. ВНИИЖТ). 2017. Т.76. №3. С.174—180.
5. Антифрикционные материалы на основе углерода // Проспект фирмы «Морганайт» (Morganite Electrical Carbon Ltd). Германия, 2019. 12 с. MersenGroupFrance. <http://www.mersen.com>.
6. Костилов, В.И. Композиционные материалы на основе алюминиевых сплавов, армированных углеродными волокнами / В.И. Костилов, А.И. Варенков. — М. : Интермет инжиниринг, 2000. 445 с.
7. Гулевский, В.А. Исследование характера взаимодействия компонентов в композиционном материале из пористого углеграфитового каркаса, пропитанного силумином / В.А. Гулевский, О.В. Терзиман, В.И. Антипов, Л.В. Виноградов, Н.А. Кидалов, А.Г. Колмаков // Перспективные материалы. 2016. №2. С.57—63.
8. Кокушкин, И.Г. О заполнении разноразмерных пор графита при жидкофазной пропитке / И.Г. Кокушкин, В.И. Костилов, Е.А. Кревецкий // Цв. металлы. 1989. №2. С.73—75.
9. Kodela, S. Determination of the contact angles by means of percolation theory application / S. Kodela, A. Schweighofer // Moscow Intern. Composites Conf. 90 (MICC 90). — М. : [S.n.], 1990. P.1287—1291.
10. Гулевский, В.А. Разработка способа безавтоклавной пропитки пористого углеграфитового материала литейными алюминиевыми сплавами / В.А. Гулевский, Л.В. Виноградов, В.И. Антипов, Н.Ю. Мирошкин, А.Г. Колмаков, В.И. Костилов, Ю.Э. Мухина, Е.Е. Баранов // Перспективные материалы. 2018. №10. С.73—79.
11. Гулевский, В.А. Использование гальваники для повышения эффективности и улучшения качества пропитки пористого углеграфитового материала медными сплавами / В.А. Гулевский, В.И. Антипов, Л.В. Виноградов, Н.Ю. Мирошкин, В.В. Гулевский, А.Г. Колмаков, Ю.Э. Мухина, Е.Е. Баранов // Металлы. 2020. №4. С.42—47. — (V.A. Gulevskii, V.I. Antipov, L.V. Vinogradov, N.Yu. Miroshkin [et al.] «Use of Electroplating for Increasing the Efficiency and Quality of Impregnation of a Porous Graphitized Carbon Material with Copper Alloys». Russian Metallurgy (Metally), 2020. №7. P. 746—751.)
12. Гамбург, Ю.Д. Гальванические покрытия : справочник по применению / Ю.Д. Гамбург. — М. : Техносфера, 2006. 216 с.
13. Ямпольский, А.М. Покрытия благородными металлами // А.М. Ямпольский // Библиотека гальванотехники. — М.—Л. : Машгиз, 1961. Вып. 7. ; 2-е изд. 51 с.