



(51) МПК
C22C 47/08 (2006.01)
C22C 49/02 (2006.01)
C22C 49/14 (2006.01)
C22C 101/10 (2006.01)
B22F 3/26 (2006.01)
C25D 5/10 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C22C 47/08 (2021.02); *C22C 49/02* (2021.02); *C22C 49/14* (2021.02); *B22F 3/26* (2021.02); *C25D 5/10* (2021.02)

(21)(22) Заявка: 2020142415, 22.12.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
22.12.2020Дата регистрации:
21.06.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 22.12.2020

(45) Опубликовано: 21.06.2021 Бюл. № 18

Адрес для переписки:

400005, Волгоградская обл., г. Волгоград, пр-кт им. В.И.Ленина, 28, ВолгГТУ, Кузьмину С.В.

(72) Автор(ы):

Гулевский Виктор Александрович (RU),
 Мирошкин Николай Юрьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Волгоградский государственный технический университет" (ВолгГТУ) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете

о поиске: RU 2688538 C1, 21.05.2019. RU 2688555 C1, 21.05.2019. RU 2688779 C1, 21.05.2019. RU 2688557 C1, 21.05.2019. US 4341823 A1, 27.07.1982.

(54) Способ получения углеродистого композиционного материала

(57) Реферат:

Изобретение относится к области металлургии, а именно к созданию углеродистых композиционных материалов с металлической матрицей, имеющих высокую электропроводность, антифрикционные свойства и стойкость в агрессивных средах. Способ получения углеродистого композиционного материала включает вакуумную дегазацию пористой углеродистой заготовки в растворе никелевого электролита, содержащего 140 г/л сульфата никеля, 50 г/л сульфата натрия, 30 г/л сульфата магния, 20 г/л сухой борной кислоты, последовательное нанесение на нее гальванического покрытия, содержащего

внутренний никелевый, промежуточный цинковый и наружный медный слои, и пропитку в камере пропитки расплавом матричного сплава сурьмы под воздействием избыточного давления за счет термического расширения расплава свинца в камере давления при его одновременном нагреве на 100°C выше температуры ликвидус матричного сплава сурьмы, причем углеродистую заготовку помещают в камеру пропитки при температуре расплава свинца в камере давления на 5-10°C ниже температуры ликвидус сплава свинца. Техническим результатом изобретения является повышение качества композиционных материалов. 1 пр., 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C22C 47/08 (2006.01)
C22C 49/02 (2006.01)
C22C 49/14 (2006.01)
C22C 101/10 (2006.01)
B22F 3/26 (2006.01)
C25D 5/10 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C22C 47/08 (2021.02); *C22C 49/02* (2021.02); *C22C 49/14* (2021.02); *B22F 3/26* (2021.02); *C25D 5/10* (2021.02)

(21)(22) Application: **2020142415, 22.12.2020**(24) Effective date for property rights:
22.12.2020Registration date:
21.06.2021

Priority:

(22) Date of filing: **22.12.2020**(45) Date of publication: **21.06.2021** Bull. № 18

Mail address:

**400005, Volgogradskaya obl., g. Volgograd, pr-kt
im. V.I.Lenina, 28, VolgGTU, Kuzminu S.V.**

(72) Inventor(s):

**Gulevskij Viktor Aleksandrovich (RU),
Miroshkin Nikolaj Yurevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
obrazovatelnoe uchrezh-denie vysshego
obrazovaniya "Volgogradskij gosudarstvennyj
tehnicheskij universitet" (VolgGTU) (RU)**

(54) **METHOD FOR PRODUCING CARBON-GRAPHITE COMPOSITE MATERIAL**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy, composite materials.

SUBSTANCE: invention relates to the field of metallurgy, namely the creation of carbon-graphite composite materials with a metal matrix having high electrical conductivity, anti-friction properties and resistance in aggressive environments. The method for producing a carbon-graphite composite material includes vacuum degassing of a porous carbon-graphite billet in a solution of a nickel electrolyte containing 140 g/l of nickel sulfate, 50 g/l of sodium sulfate, 30 g/l of magnesium sulfate, 20 g/l of dry boric acid, and successive application of a galvanic coating containing an inner nickel, intermediate zinc, and outer copper

layers, and impregnation in the impregnation chamber with the antimony matrix alloy under the influence of excessive pressure due to the thermal expansion of the lead melt in the pressure chamber when it is simultaneously heated by 100°C above the liquidus temperature of the antimony matrix alloy, and the carbon-graphite billet is placed in the impregnation chamber at the temperature of the lead melt in the pressure chamber that is 5-10°C lower than the liquidus temperature of the lead alloy.

EFFECT: higher quality of composite materials.

1 cl, 1 ex, 1 tbl

Изобретение относится к области металлургии, а именно к созданию композиционных материалов пропиткой пористого каркаса, имеющих высокую электропроводность, антифрикционные свойства, стойкость в агрессивных средах.

Известен способ получения композиционного материала пропиткой с одновременным химическим воздействием. Заготовку устанавливают на специальной графитовой платформе, прогревают над поверхностью расплава кремния или сплавом на основе кремния и меди, имеющим температуру 1700-1800°C, затем постепенно, со скоростью не более 10 см/мин опускают заготовку в ванну с расплавом, тем самым осуществляя пропитку однонаправленным потоком расплава, распространяющимся фронтом по всему сечению заготовки (патент РФ №2276631, МПК C04B35/52, опубл. 02.08.2004).

Недостатком данного способа является отсутствие в процессе пропитки стадии вакуумирования как сплава, так и заготовки, вследствие чего различные загрязнения в порах углеродистой заготовки препятствуют их заполнению матричным сплавом, а также отсутствие вакуумирования негативно сказывается на расплаве матричного сплава, который окисляется, взаимодействуя с воздухом, снижая качество композиционного материала.

Известен способ получения композиционного материала пропиткой пористой заготовки металлом, при котором армирующий пористый каркас предварительно нагревают, затем заливают его матричным сплавом, проводят вакуумную дегазацию и пропитывают под воздействием избыточного давления 15±3 МПа на заготовку за счет термического расширения расплава в замкнутом объеме емкости при нагреве (патент РФ №1759932, МПК C22C 1/09, B22F 3/26, опубл. 07.09.92).

Недостатком этого способа при его использовании для получения КМ пропиткой является ограничение номенклатуры металлов для использования их в качестве матричного сплава, только свинец или его сплавы.

Наиболее близким является способ получения углеродистой композиционного материала, включающий вакуумную дегазацию пористой углеродистой заготовки, ее пропитку в камере пропитки расплавом матричного сплава под воздействием избыточного давления за счет термического расширения расплава свинца в камере давления при нагреве на 100°C выше температуры ликвидус матричного сплава одновременно с расплавом свинца. В качестве матричного сплава используют сплав сурьмы, дегазацию проводят до погружения пористой заготовки в расплав матричного сплава, а перед пропиткой пористую заготовку покрывают двухслойным гальваническим покрытием, состоящим из внутреннего медного и наружного никелевого слоя (патент РФ № 2688538, МПК B22F 3/26, C22C 1/08, B60L 5/00, опубл. 21.05.2019).

Недостатком этого способа является использование высоких температур при пропитке (950°C), для растворения гальванического покрытия.

Задача - разработка способа максимального заполнения пор в углеродистой заготовке при пропитке ее матричным сплавом.

Техническим результатом изобретения является повышение качества композиционных материалов (КМ).

Технический результат достигается в способе получения углеродистой композиционного материала, включающем вакуумную дегазацию пористой углеродистой заготовки в растворе электролита, нанесение на нее гальванического покрытия, содержащего медный и никелевый слои, размещение углеродистой заготовки с нанесенным гальваническим покрытием в камере пропитки и пропитку расплавом матричного сплава сурьмы под воздействием избыточного давления за счет термического расширения расплава свинца в камере давления при нагреве на 100°C

выше температуры ликвидус матричного сплава сурьмы одновременно с расплавом свинца, при этом вакуумную дегазацию проводят в растворе никелевого электролита, содержащего 140 г/л сульфата никеля, 50 г/л сульфата натрия, 30 г/л сульфата магния, 20 г/л сухой борной кислоты, гальваническое покрытие содержит дополнительный
5 цинковый слой и выполнено из последовательно нанесенных внутреннего никелевого, промежуточного цинкового и наружного медного слоев, а углеграфитовую заготовку помещают в камеру пропитки при температуре расплава свинца в камере давления на 5-10° С ниже температуры ликвидус сплава свинца.

Разделение технологии на более простые этапы: разделение операций вакуумной
10 дегазации углеграфитовой заготовки и пропитки, нанесение перед пропиткой на заготовку трехслойного гальванического покрытия, состоящего из внутреннего никелевого, промежуточного цинкового и наружного медного слоев, способствует лучшему смачиванию углеграфитового каркаса, увеличивает проницаемость его пор и, соответственно, повышает качество композиционных материалов (КМ).

15 Перед нанесением гальваническим способом слоя никеля проводится вакуумная дегазация углеграфитового каркаса в никелевом электролите, вследствие чего происходит частичное заполнение пор электролитом, после чего на углеграфитовый каркас наносят гальваническим способом никелевый слой, который образуется и в порах заполненных электролитом, затем, гальванически наносится цинковый слой
20 покрытия и наружный медный слой покрытия, что позволяет предотвратить пироэффект при соприкосновении расплавленного металла и углеграфитового каркаса с гальваническим покрытием, сохранить легирующий слой цинка, в результате чего матричный сплав сурьмы в большей степени усваивает легирующие компоненты и получает легирующее действие нанесенных особо чистых металлов на межфазной
25 границе каркас/пропитка и снижение величины краевого угла смачивания.

За счет расплавления промежуточного слоя цинка и размягчения гальванического
покрытия в целом обеспечивается снижение температуры пропитки, повышается коэффициент теплового и термического расширения, сплав продвигается внутри поры за счет своей работы расширения в поре. Происходит более эффективное взаимодействия
30 за меньшее время матричного сплава и особо чистых металлов, на межфазной границе каркас/пропитка, позволяя снизить величину краевого угла смачивания.

Нанесение слоев гальванического покрытия осуществляется в пластиковых емкостях, которые соответственно наполняют:

- для нанесения никелевого слоя покрытия - сульфатным электролитом
35 никелирования, состоящим из сульфата никеля, сульфата натрия, сульфата магния, сухой борной кислоты;
- для нанесения цинкового слоя покрытия - сульфатным электролитом, состоящим из оксида цинка и щелочи;
- для нанесения медного слоя покрытия - цианистым электролитом меднения,
40 состоящим из цианистой меди, цианистого натрия (свободного);

После нанесения гальванического покрытия углеграфитовый каркас помещается в устройство для пропитки. При этом камера пропитки, в которую помещают углеграфитовый каркас с нанесенным на него гальваническим покрытием, позволяет осуществлять пропитку пористой заготовки при нагреве под действием избыточного
45 давления матричного сплава сурьмы и получаемого за счет дополнительного теплового и термического расширения свинца, через металлическую мембрану при увеличении объема свинца в замкнутом объеме камеры давления устройства для пропитки (камера давления предварительно заполнена расплавом свинца).

Определение температуры ликвидус с перегревом позволяет учесть величину нагрева обеспечивает создание требуемого давления пропитки, что позволяет получить КМ высокого качества с высокой степенью заполнения объема открытых пор пористой заготовки матричным сплавом.

5 Использование в качестве матричного расплава - сплава сурьмы, а в качестве пористого тела углеграфитовой заготовки позволяет получать композиционные материалы, широко применяемые в машиностроении для изготовления направляющих, работающих в растворах кислот, щелочи, в морской воде, в виде уплотнителей, вкладышей подшипников скольжения.

10 По предложенному способу был получен КМ углеграфит - сплав сурьмы с использованием углеграфита марки АГ-1500, имеющего открытую пористость 15%. Образец углеграфита был выполнен в виде куба со стороной 30 мм. Таким образом, объем углеграфитового каркаса составлял 900 мм^3 , объем пор в каркасе составлял 135 мм^3 . В качестве сплава сурьмы использовался матричный сплав на основе сурьмы, согласно патента на изобретение RU 2526356 (МПК C22C 12/00, C22C 47/12, C22C 49/02, опубл. 20.08.2014).

Углеграфитовую заготовку, закрепленную медной проволокой, погружают в емкость гальванической камеры, наполненную никелевым электролитом (водный раствор), состоящим из 140 г/л сульфата никеля, 50 г/л сульфата натрия, 30 г/л сульфата магния, 20 г/л сухой борной кислоты. Затем емкость накрывают герметичным куполом, после чего через отверстие в куполе проводят вакуумную дегазацию в течение 5-7 минут с помощью вакуумного насоса. Далее в емкость погружают два никелевых анода, соединенных между собой медной проволокой, после чего аноды и углеграфитовая заготовка подключаются к источнику постоянного тока, положительный заряд к анодам, а отрицательный к углеграфитовой заготовке, сила тока устанавливается 2 А/дм^2 с выдержкой в 40-60 мин.

После нанесения никелевого слоя покрытия углеграфитовый каркас промывается в горячей воде и наносится слой цинка. Для этого емкость гальванической камеры наполняют щелочным цинковым электролитом (водный раствор), состоящим из 10 г/л оксида цинка, 100 г/л гидроксида натрия. В гальваническую ванну погружается углеграфитовая заготовка, закрепленная на низкоуглеродистую проволоку. Затем в гальваническую ванну устанавливают аноды, выполненные из цинка соединенные между собой проволокой из низкоуглеродистой стали. Подключение к источнику постоянного тока аналогично ванне никелирования. Сила тока устанавливается на $2-3 \text{ А/дм}^2$ с выдержкой в течении 40 минут. Процесс дегазации повторно не проводится.

После нанесения цинкового слоя углеграфитовый каркас промывается горячей водой, и наносят медный слой покрытия. Для этого емкость гальванической камеры наполняют цианистым электролитом меднения (водный раствор), состоящим из 50-70 г/л цианистой меди ($\text{NaCu}(\text{CN})_2$), 10-25 г/л цианистого натрия (свободного). В ванну устанавливаются медные аноды. Сила тока устанавливается на 0.5 А/дм^2 с выдержкой в 30 минут при температуре электролита 20-30 °С.

45 Далее углеграфитовую заготовку с нанесенным трехслойным гальваническим покрытием промывают в воде, сушат и помещают в устройство для пропитки матричным сплавом.

При осуществлении способа устройство для пропитки углеграфитовой заготовки, выполненное из двух камер (камеры пропитки и камеры давления) и нагревают до

температуры 300°С и заполняют камеру давления расплавом свинца. Выдерживают расплав свинца до достижения им температуры ниже температуры ликвидус сплава свинца на 5-10° С. Между камер устанавливают металлическую мембрану и скручивают их так, чтобы мембрана герметизировала соединение. Затем, в камере пропитки размещают углеродистую заготовку с нанесенным гальваническим покрытием. В камеру пропитки заливают расплав сплава сурьмы, температура которого на 100° С выше температуры ликвидус сплава сурьмы, полностью покрывая им пористую заготовку, затем устанавливают крышку доливают расплав сурьмы до конического заливного отверстия в крышке, притирают пробкой, предварительно нагретой до 900° С, и шплинтуют ее.

После этого устройство для пропитки углеродистой заготовки нагревают до 850° С с изотермической выдержкой 20 мин при достижении указанной температуры и расчетного давления. За счет разницы коэффициентов термического расширения емкости и расплава матричного сплава сурьмы, а также за счет разницы, коэффициентов теплового (при расплавлении свинца) и термического расширения расплава свинца внутри камеры и расплава матричного сплава сурьмы, при котором увеличивается объем расплава в камере, создается оптимальное давление пропитки.

Пропитка производилась при давлении 4 МПа, что обеспечивалось термическим расширением расплава матричного сплава сурьмы и двойным расширением свинца (сначала при расплавлении - при переходе из твердого состояния в расплав, а затем при термическом расширении расплава свинца) в процессе дальнейшего нагревания устройства для пропитки до температуры равной 850°С.

По окончании пропитки, удаляют пробку, сливают третью часть расплава матричного сплава сурьмы, отворачивают крышку, извлекают полученный КМ и производят его охлаждение с кристаллизацией расплава матричного сплава сурьмы в порах.

Полученный КМ испытывался на прочность при сжатии, степень заполнения открытых пор (плотность пропитки) оценивалась по удельному весу КМ до и после пропитки, структура КМ оценивалась по результатам металлографических исследований. Результаты испытаний приведены в таблице.

Таблица

Композиционный материал	Температура начала пропитки, С	Температура в конце пропитки, С	Давление пропитки, МПа	Время выдержки давления, мин.	Степень заполнения открытых пор, %	Прочность КМ при сжатии, МПа	Результаты металлографических исследований
По предлагаемому способу	300	850	4	20	91±2	190±2	Заполнение микроскопических пор максимальное
По способу прототипа	650	950	5	20	85±2	184±2	Не заполнены микроскопические поры

Таким образом, способ получения углеродистого композиционного материала, включающий вакуумную дегазацию пористой углеродистой заготовки в растворе никелевого электролита, содержащего 140 г/л сульфата никеля, 50 г/л сульфата натрия, 30 г/л сульфата магния, 20 г/л сухой борной кислоты, гальваническое покрытие выполнено из последовательно нанесенных внутреннего никелевого, промежуточного цинкового и наружного медного слоев, размещение углеродистой заготовки с нанесенным гальваническим покрытием в камере пропитки при температуре расплава свинца в камере давления на 5-10° С ниже температуры ликвидус сплава свинца и пропитку расплавом матричного сплава сурьмы под воздействием избыточного давления за счет термического расширения расплава свинца в камере давления при нагреве на 100°С выше температуры ликвидус матричного сплава сурьмы одновременно с расплавом свинца, обеспечивает повышение качества композиционных материалов

(КМ).

(57) Формула изобретения

5 Способ получения углеграфитового композиционного материала, включающий
вакуумную дегазацию пористой углеграфитовой заготовки в растворе электролита,
нанесение на нее гальванического покрытия, содержащего медный и никелевый слои,
размещение углеграфитовой заготовки с нанесенным гальваническим покрытием в
камере пропитки и пропитку расплавом матричного сплава сурьмы под воздействием
10 избыточного давления за счет термического расширения расплава свинца в камере
давления при одновременном его нагреве на 100°С выше температуры ликвидус
матричного сплава сурьмы, отличающийся тем, что вакуумную дегазацию проводят в
растворе никелевого электролита, содержащего 140 г/л сульфата никеля, 50 г/л сульфата
натрия, 30 г/л сульфата магния, 20 г/л сухой борной кислоты, гальваническое покрытие
15 содержит дополнительный цинковый слой и выполнено из последовательно нанесенных
внутреннего никелевого, промежуточного цинкового и наружного медного слоев, а
углеграфитовую заготовку помещают в камеру пропитки при температуре расплава
свинца в камере давления на 5-10° С ниже температуры ликвидус сплава свинца.

20

25

30

35

40

45