КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ, 2025, том 87, № 1, с. 76–86

УДК 544.77.022.823

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАСПЛАВОВ Co–Cu С ГРАФИТОМ И МИКРОСТРУКТУРА ОБРАЗУЮЩИХСЯ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

© 2025 г. О. А. Чикова[1, *], И. Г. Ширинкина[2], В. С. Цепелев[1], Н. И. Синицин[1], В. В. Вьюхин[1]

[1] ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620062, Россия

[2] ФГБУН Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620137, Россия

**e-mail: O.A.Chikova@urfu.ru*

Поступила в редакцию 30.05.2024 г.
После доработки 12.08.2024 г.
Принята к публикации 13.08.2024 г.

Измерены временные зависимости контактного угла и диаметра пятна смоченной поверхности при взаимодействии расплавов Co–Cu с содержанием меди 20, 40 и 60 ат. % с графитом при температурах 1390, 1440, 1490, 1540 и 1590°C. Смачивания графита расплавами Co–Cu в этих условиях не происходит: конечный контактный угол для Co80–Cu20 – 95°, Co60Cu40 – 110°, Co40–Cu60 – 100°. Конечное значение диаметра пятна смоченной поверхности при этом незначительно увеличивается. Металлографический анализ микроструктуры композиционных материалов Co–Cu–C, полученных путем контактного легирования расплавов Co–Cu углеродом, показал зависимость морфологии структурных составляющих и фазового состава образцов от содержания меди. Композиционные материалы (Co–27%C–10%Cu) + (Co–32%C–62%Cu) + C и (Co–19%C–15%Cu) + (Co–25%C–72%Cu) + C, полученные при взаимодействии расплавов Co–Cu с содержанием меди 20, 40 ат. % с графитом, имеют макрооднородную структуру.

Ключевые слова: расплав Co–Cu, графит, контактное легирование, металл-углеродные материалы Co–Cu–C, микроструктура

DOI: 10.31857/S0023291225010086, **EDN:** USAHYQ

ВВЕДЕНИЕ

Изучение кинетики взаимодействия расплавов Co–Cu с графитом и микроструктуры закристаллизованных образцов композиционных материалов Co–Cu–C актуально как с фундаментальной точки зрения, так и с точки зрения практического применения. Особенностью фазовой диаграммы системы Cu–Co является наличие метастабильной зоны смешения: при достаточно глубоком переохлаждении расплав Co–Cu разделяется на две жидкости: богатую кобальтом и богатую медью [1]. Разделение фаз происходит за счет одновременного зародышеобразования, коалесценции и диффузии [2] и определяет условия кристаллизации сплавов Cu–Co [3–7]. Микроструктура закристаллизованных образцов Co–Cu содержит сферолиты одной фазы, внедренные в матрицу другой; сферолиты в сплавах, содержащих более ~60 ат. % Cu, затвердевают из расплава на основе Co, а в сплавах с содержанием менее ~40 ат. % Cu – из расплава на основе Cu [8]. Микроструктура закристаллизованных образцов определяется морфологией, характером сегрегации и распределением по размерам капель, богатых Co, при этом миграция капель контролируется силой Марангони и силой Стокса [9–10]. Присутствие углерода в расплаве, по предположению авторов, может изменить условия кристаллизации и привести к формированию специфической микроструктуры закристаллизованных образцов Co–Cu–C. Технология контактного легирования расплавов Co–Cu углеродом позволяет получить объемные образцы металл-углеродных материалов Co–Cu–C и достаточно проста в технической реализации [11]. Ранее способ контактного легирования расплава Fe–Cu углеродом позволил получить уникальный композиционный материал

Fe–60%Cu–C, где фаза на основе железа расслаивается на сплавы доэвтектического и эвтектического составов (серый и белый чугуны) [12–13].

Металл-углеродные композиции Co–Cu–C прежде всего вызывают интерес как материалы, поглощающие микроволновое излучение [14–15]. Разработан также тонкопленочный катализатор из биметаллического сплава Co–Cu, который позволяет выращивать однослойный высококачественный графен (SLG) [16]. Кобальтовые электроды, покрытые SLG, демонстрируют высокую магнитную анизотропию [17], остаются устойчивыми к окислению на воздухе и перспективны в качестве электродов для спиновой фильтрации [18]. Известные способы получения металл-углеродных композиций Co–Cu–C: метод электроосаждения [19]; методики, когда из карбидов металлов удаляют карбидообразующие металлы путем травления кислотой [20] или хлорирования [21], метод термического разложения двойного салицилатного комплекса Co–Cu в атмосфере аргона [22], не дают возможности получения объемных образцов. В данной работе применялся иной способ получения металл-углеродных композиций Co–Cu–C – контактное легирование углеродом расплавов Co–Cu с содержанием меди 20, 40 и 60 ат. %. Впервые измерены температурные и временные зависимости контактного угла, диаметра пятна смоченной поверхности, проведен металлографический анализ полученных образцов Co–Cu–C. В перспективе результаты исследования полезны для отработки технологии получения гранулированных композиций Co–Cu–C. Гранулированные сплавы Co–Cu интенсивно исследуются с момента открытия в этих материалах эффекта гигантского магнитосопротивления [23], которое и обуславливает способность композиций Co–Cu–C поглощать микроволновое излучение [14]. Известно, что сплавы Co–Cu парамагнитны при концентрациях Co менее 25 ат. % [24]. Поэтому в данной работе изучалось взаимодействие расплавов Co–Cu с содержанием меди 20, 40 и 60 ат. % с графитом. Получение металл-углеродных композиций Co-Cu–C способом контактного легирования сопряжено с рядом трудностей, так как богатая медью фаза при разделении вытесняется на поверхность [25] и препятствует смачиванию графитовой подложки расплавом. Медь в твердом и жидком состояниях находится в равновесии с графитом [26]. Жидкая медь не смачивает углеродные подложки [27–30], и графит пропитывают расплавами меди при высоких температурах (>1200°C) и высоком избыточном давлении (10–100 МПа) [31]. Незначительного понижения избыточного давления удается добиться легированием медных расплавов поверхностно-активными элементами (Ti, Mn, Cr, W, Nb, Mo, Co в количестве 1–2 масс. %) [31–33]. Co с углеродом взаимодействует эвтектически Ж ↔(σ-Co) + (C) при температуре 1319°C и 11.9 ат. % C [26, 34]. Хотя расплав кобальта смачивает графит – контактный угол уменьшается от 82 до 35° при нагреве от 1425 до 1495°C, расплав Co–2,7%C при 1495°C не смачивает поверхность графита – контактный угол 130°, расплав Cu–5%Co также не смачивает графит при 1300°C – контактный угол 138° [28]. Измерение контактного угла при взаимодействии расплавов Co–Cu с содержанием меди 20, 40 и 60 ат. % с графитом ранее не проводилось.

В данной работе представлены актуальные данные о кинетике взаимодействия расплавов Co–Cu с графитом и описание микроструктуры закристаллизованных образцов композиционных материалов Co–Cu–C.

1. КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАСПЛАВОВ Co–Cu С ГРАФИТОМ

Определение углов смачивания графита расплавами Co–Cu проводили по стандартной методике лежащей капли в условиях совместного нагрева образца и подложки. Образцы для опыта предварительно сплавляли из чистых компонентов в закрытой муфельной печи сопротивления при 1530°C в течение 60 мин. Исходными материалами служили металлы высокой степени чистоты: медь марки В-3 (99.98%) и кобальт марки К1Ау (99.35%). Масса образца – 4 г. В качестве подложек использовали поликристаллический графит спектральной чистоты. Пористость графита (13.5%) определяли по методике измерения объема открытых пор [35]. Подложки из такого графита тщательно полировали и шлифовали, затем прокаливали в вакууме (при давлении ниже 1 Па) при температуре 1500°C в течение 1 ч. Шероховатость поверхности подложки имела порядок 10 мкм. Сплавление исходных образцов и измерение краевых углов проводили в атмосфере высокочистого гелия. Рабочую камеру предварительно вакуумировали до 0.001 Па. Затем запускали гелий до давления ~10^5 Па. Углы смачивания измеряли в режиме последовательного ступенчатого нагрева от 1420 до 1620°C с выдержкой при каждой температуре 20 мин. Достаточность такой выдержки подтверждается как выполненными ранее [28, 36], так и нашими исследованиями скорости растекания расплавов Fe–Cu по поверхности графита [13]. Профиль исследуемой капли регистрировали через каждую минуту с помощью цифровой фотокамеры. Изображения записывали в память компьютера и анализировали с помощью ПС SIAMS700. Угол смачивания определяли с точностью 0.3–0.6°. Признаков испарения расплава, уменьшения объема капли не наблюдали. Случайная погрешность определения краевого угла не превышала 3% при доверительной вероятности 0.95. Метод измерения угла смачивания металлическим расплавом поверхности графита (метод сидящей

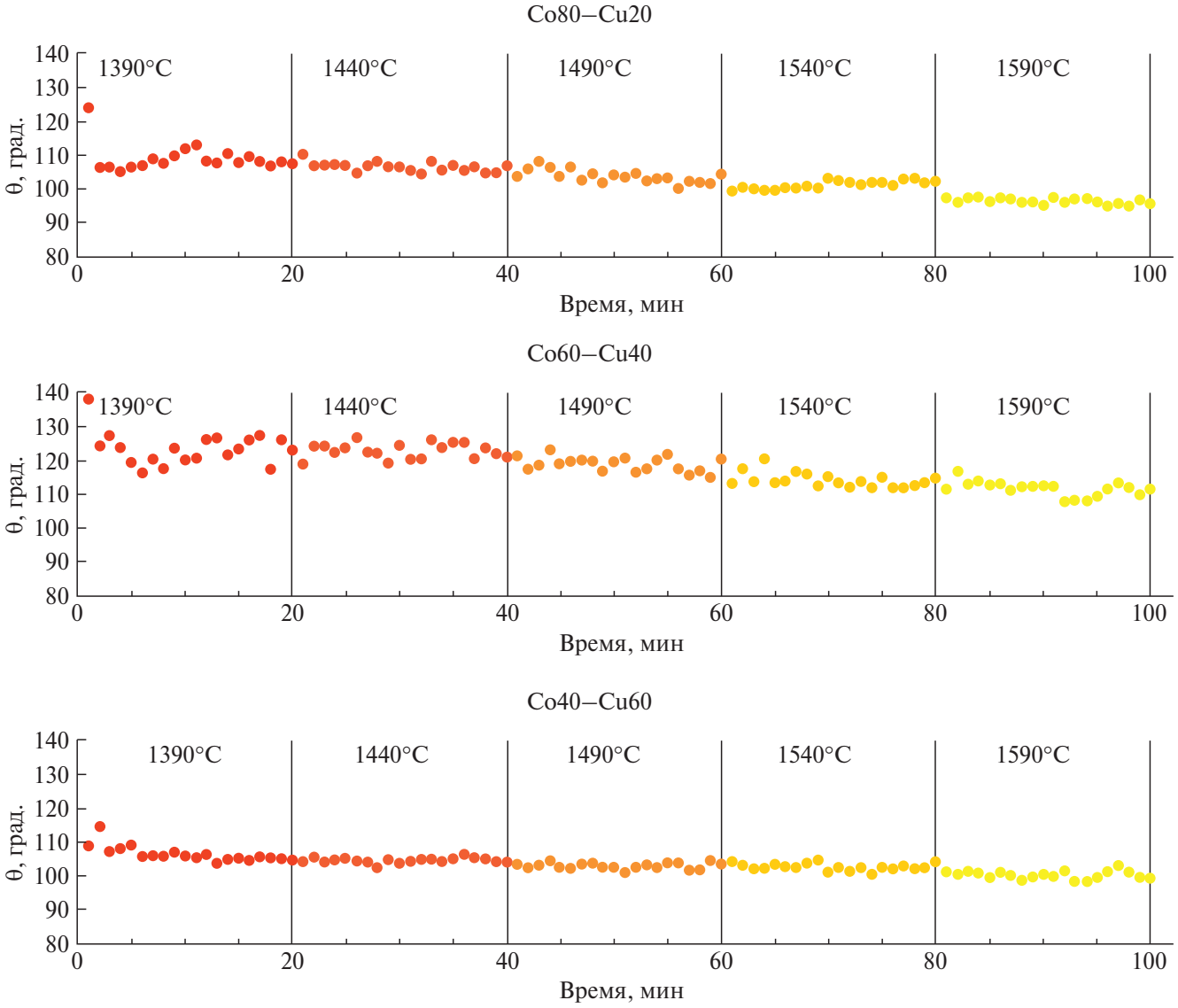

Рис. 1. Временные зависимости углов смачивания графита θ расплавами Co–Cu с содержанием меди 20, 40 и 60 ат. % при температуре 1390, 1440, 1490, 1540 и 1590°C. Способ измерения θ показан на рис. 2а.

капли) и установка для его реализации ранее описаны в работах [13, 28, 36–37].

Результаты измерения углов смачивания θ графита расплавами Co–Cu представлены на рис. 1. При нагревании от 1390 до 1590°C конечный контактный угол в опыте с расплавом Co80–Cu20 уменьшается от 125 до 95° (на 24%); в опыте с расплавом Co60–Cu40 от 138 до 110° (на 20%) и от 110 до 100° (на 9%) в опыте с расплавом Co40–Cu60. Таким образом, чем больше в расплаве меди, тем он хуже смачивает поверхность графита. Обращаем внимание, что величина контактного угла мало зависит от времени и слабо уменьшается с температурой: в опытах с расплавами Co80–Cu20 и Co40–Cu60 примерно от 110 до 100°, в опыте с расплавом Co60–Cu40 – примерно от 130 до 110°.

Результаты измерения диаметра *d* пятна смоченной поверхности графита расплавами Co–Cu представлены на рис. 2. Диаметр пятна смоченной расплавами Co–Cu поверхности графита существенно увеличивается в начале взаимодействия при температуре 1390°C, причем в опытах с расплавами Co80–Cu20 (на 2%) и Co60–Cu40 (на 7%) – в течение первых 5 минут, в опыте с расплавом Co40–Cu60 (на 3%) в течение 15 минут (рис. 2). Скорость растекания расплавов Co–Cu при более высоких температурах слабо зависит от времени и не существенно увеличивается с температурой. Конечное значение диаметра

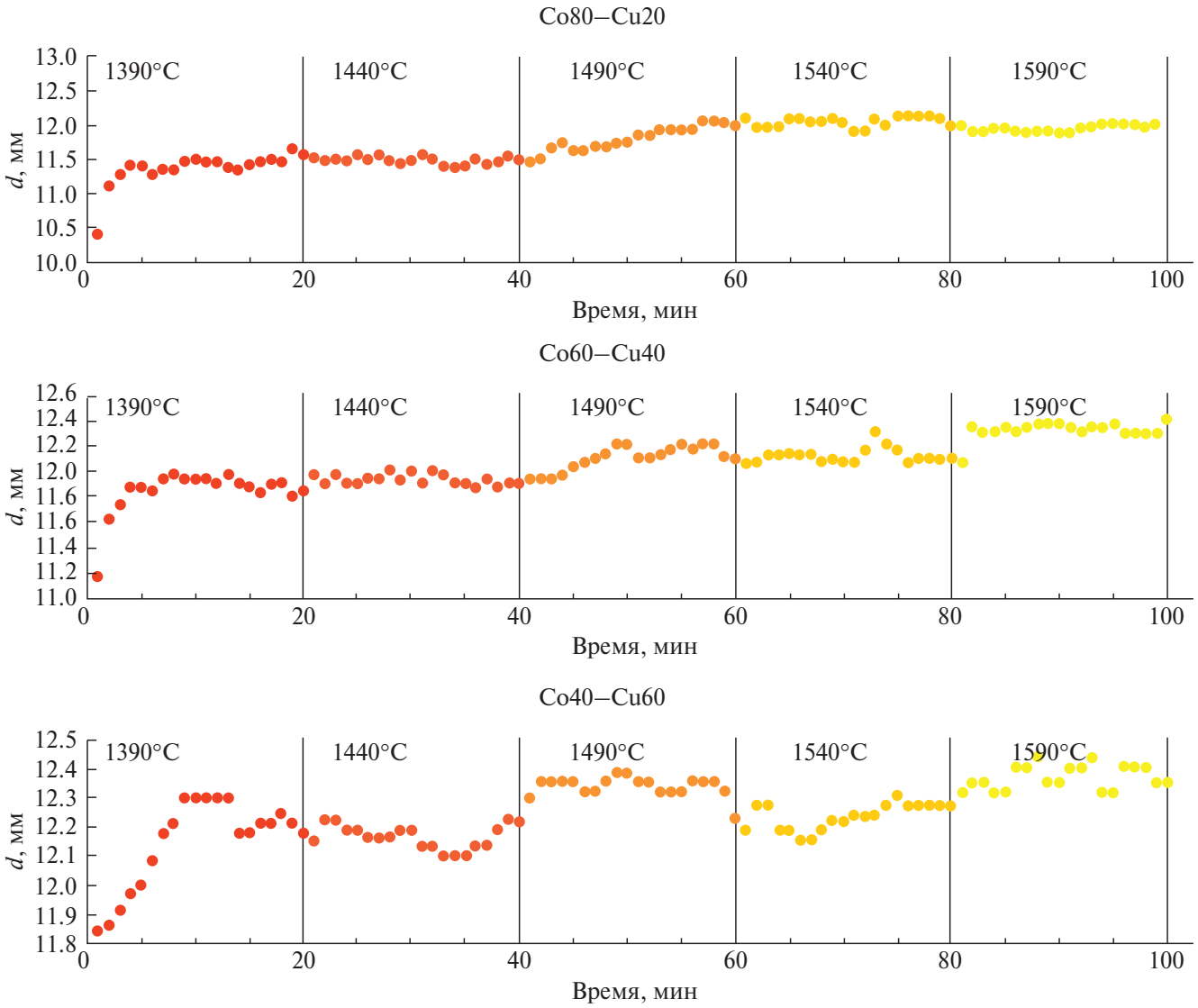

Рис. 2. Временные зависимости диаметра пятна смоченной расплавами Co–Cu с содержанием меди 20, 40 и 60 ат. % поверхности графита при температуре 1390, 1440, 1490, 1540 и 1590°C.

пятна смоченной расплавами Co–Cu поверхности графита при нагревании от 1390 до 1590°C увеличивается от 10.4 до 12.0 мм (на 15%) в опыте с расплавом Co80–Cu20; от 11.2 до 12.4 мм (на 11%) в опыте с расплавом Co60–Cu40 и от 11.8 до 12.4 мм (на 5%) и в опыте расплавом для Co40–Cu60 (рис. 2). Таким образом, чем больше в расплаве меди, тем он хуже растекается по поверхности графита.

Результаты измерения высоты h капли расплава Co–Cu с содержанием меди 20, 40 и 60 ат. % над поверхностью графита представлены на рис. 3. Изменение высоты h капли расплава Co–Cu над поверхностью графита отражает изменение ее геометрических размеров, в том числе за счет образования углубления на поверхности графита в результате его взаимодействия с расплавом. Высота капли расплава Co–Cu над поверхностью графита существенно уменьшается в начале взаимодействия при температуре 1390°C в опытах с расплавом Co80–Cu20 (на 6%) и Co60–Cu40 (на 16%), в опыте с расплавом Co40–Cu60 (на 6%) в течение 15 минут (рис. 3). Высота h капли расплава Co–Cu над поверхностью графита при более высоких температурах слабо зависит от времени и несущественно уменьшается с температурой. Конечное значение высоты h капли расплава Co–Cu над поверхностью графита при нагревании от 1390 до 1590°C увеличивается от 4.8 до 4.5 мм (на 7%) в опыте с расплавом Co80–Cu20; от 5.9 до 5.7 мм (на 4%) в опыте с расплавом Co60–Cu40 и от 5.1 до 4.9 мм (на 4%) и в опыте расплавом для Co40–Cu60 (рис. 3). Таким образом, чем больше в расплаве кобальта, тем он лучше растворяет поверхность графита.

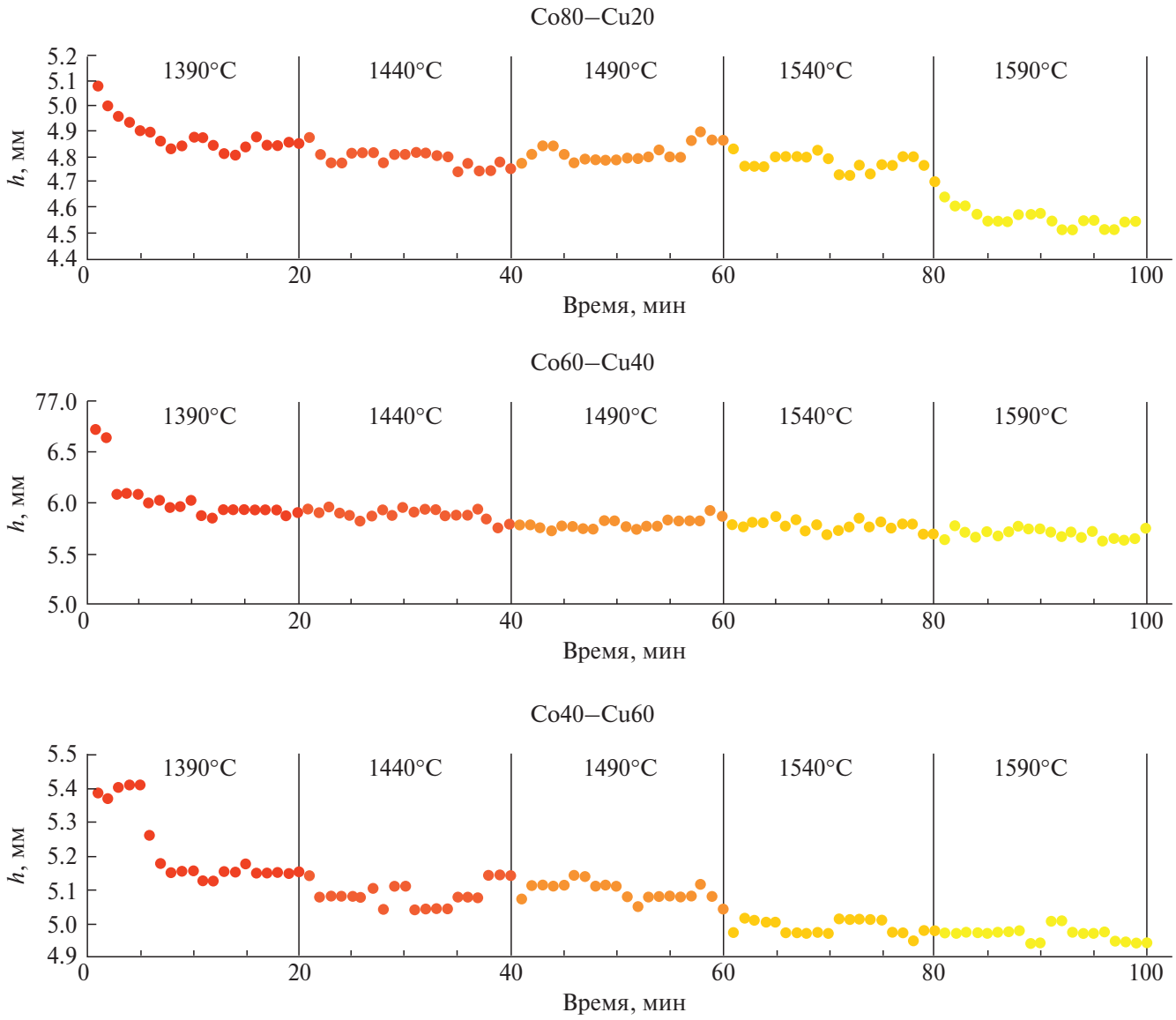

Рис. 3. Временные зависимости высоты h капли расплава Co–Cu с содержанием меди 20, 40 и 60 ат. % при температуре 1390, 1440, 1490, 1540 и 1590°C относительно поверхности графита.

Таким образом, удалось продолжить исследования кинетики взаимодействия расслаивающихся в жидком состоянии расплавов Fe–Cu с графитом [13] для системы Co–Cu с аналогичным типом фазовой диаграммы, особенностью которой является наличие метастабильной зоны смешения; при достаточно глубоком переохлаждении расплава Co–Cu разделяется на две жидкости: богатую кобальтом и богатую медью [1]. Установлено, что, как и для Fe–Cu [13], так и для Co–Cu контактный угол и диаметр пятна смоченной поверхности слабо зависят от температуры, но есть существенное отличие – смачивание графита расплавами Co–Cu с содержанием меди 20, 40 и 60 ат. % при температурах 1390, 1440, 1490, 1540 и 1590°C не происходит. Ранее отмечено, что предварительно науглероженный расплав кобальта Co–2,7%C не смачивает графит при 1495°C, контактный угол 130° в отличие от расплавов Fe–Cu [28].

2. МИКРОСТРУКТУРА ОБРАЗЦОВ Co–Cu–C, ПОЛУЧЕННЫХ В РЕЗУЛЬТАТЕ КОНТАКТНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ РАСПЛАВОВ Co–Cu УГЛЕРОДОМ

Металлографическое изучение макро- и микроструктур образцов Co–Cu–C, полученных после опытов по смачиванию при скоростях охлаждения 1–10°C/с, выполнено с помощью светового

микроскопа «Neophot-32». Исследования тонкой структуры и локальный микроанализ проводили на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA с приставкой для энергодисперсионного анализа (EDS). Вырезанные из сплава в продольном сечении образцы шлифовали на шлифовальной бумаге с различной зернистостью, от P80 до P2500. Далее проводили полировку на водном растворе окиси хрома и коллоидной кремниевой суспензии.

Общий вид образцов представлен на рис. 4. По внешнему виду их можно разделить на две группы богатые кобальтом (Co–20 ат. % Cu–C и Co–40 ат. % Cu–C) и медью (Co–60 ат. % Cu–C). Для обеих групп характерно расслоение расплава с вытеснением медной фазы на периферию образца. Для образцов первой группы происходит обособление медной фазы, а для образцов второй группы – фазы, богатой кобальтом. Ранее обращение фаз при переходе через эквиатомный состав было зафиксировано для расплавов Fe–Cu при смачивании графита [12–13]. Расслоение образца Co–60 ат. % Cu–C происходит во всем объеме (рис. 4в). Для сплавов Co–20 ат. % Cu–C и Co–40 ат. % Cu–C характерна достаточно однородная структура. Ранее способом контактного легирования расплава Fe–Cu углеродом получен аналогичный результат: расслоение образца Fe–60%Cu–C происходило во всем объеме [12–13]. Следовательно, получение объемных макро однородных образцов металл-углеродных материалов Co–Cu–C по технологии контактного легирования расплавов Co–Cu углеродом при низких скоростях охлаждения (1–10 °C/c) возможно при избытке кобальта в расплаве.

Как следует из структурного анализа, повышение содержания меди от 20 до 60% приводит к существенным изменениям морфологии структурных составляющих и фазового состава образцов после опытов по смачиванию. Взаимодействие углерода с кобальтом и кобальта с медью, согласно диаграммам состояния, Co–C и Co–Cu [1, 26, 34], вызывает образование сложных многофазных структур.

Основной структурной составляющей в металл-углеродном материале Co–20%Cu–C является Co–C эвтектика и первичные кристаллы углерода, т.е. в процессе диффузии углерода из подложки в Co фазу его концентрация становится выше эвтектической,

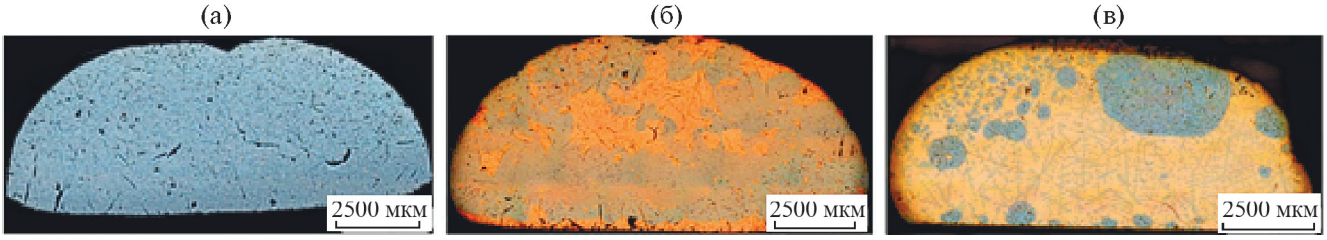

Рис. 4. Общий вид Co–Cu–C образцов: а) Co-20%Cu–C; б) Co–40%Cu–C; в) Co–60%Cu–C.

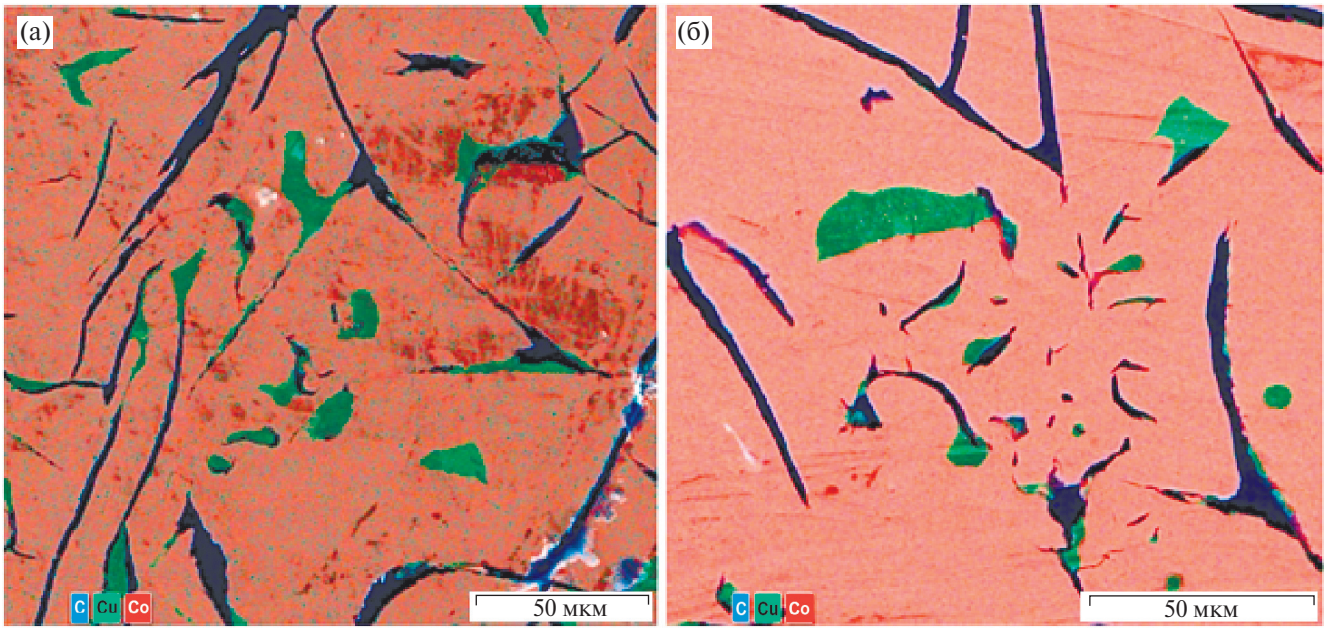

Рис. 5. Структура металл-углеродного материала Co–20%Cu–C: а) эвтектика Co–C; б) зоны меди в Co–C эвтектике и EDS-карта распределения элементов (СЭМ).

и сплав затвердевает по заэвтектическому типу. Co–C эвтектика по строению относится к разряду неупорядоченных эвтектик пластинчато-игольчатой морфологии. Первичные кристаллы углерода имеют форму тонких пластин, длина которых достигает 100–300 мкм (рис. 5а). По всему объему образца (в большей степени по периферии) образуются обособленные зоны меди округлой формы и размером ~10–50 мкм. Чаще всего они расположены вблизи пластин углерода (рис. 5а, б).

Образование Cu фазы происходит по перитектической реакции из твердого раствора на основе Co и расплава, обогащенного Cu. Наличие эвтектики Co–C приводит к тому, что зарождение медной фазы осуществляется гетерогенно на межфазной поверхности частиц углерода и Co твердого раствора, что создает эффект двухфазных композитных

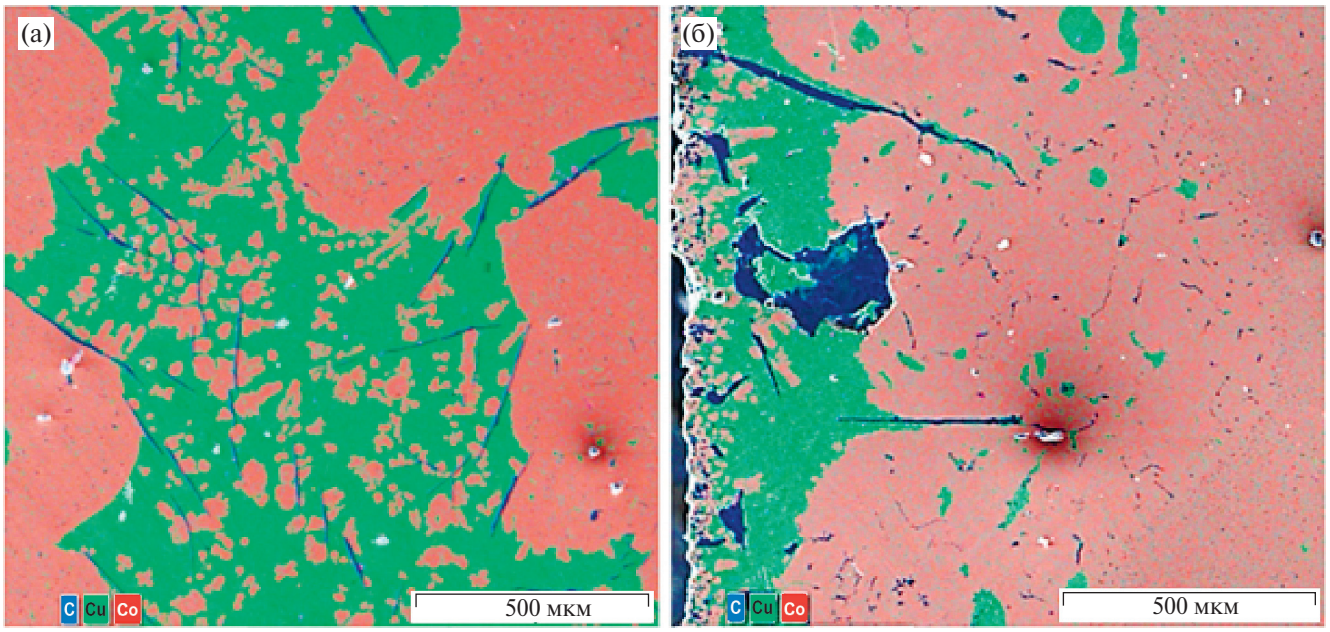

Рис. 6. Структура металл-углеродного материала Co–40%Cu–C: а) граница Co и Cu зон и дендриты Co в Cu зоне; б) область в месте контакта образца с графитовой подложкой; EDS-карты распределения элементов (СЭМ).

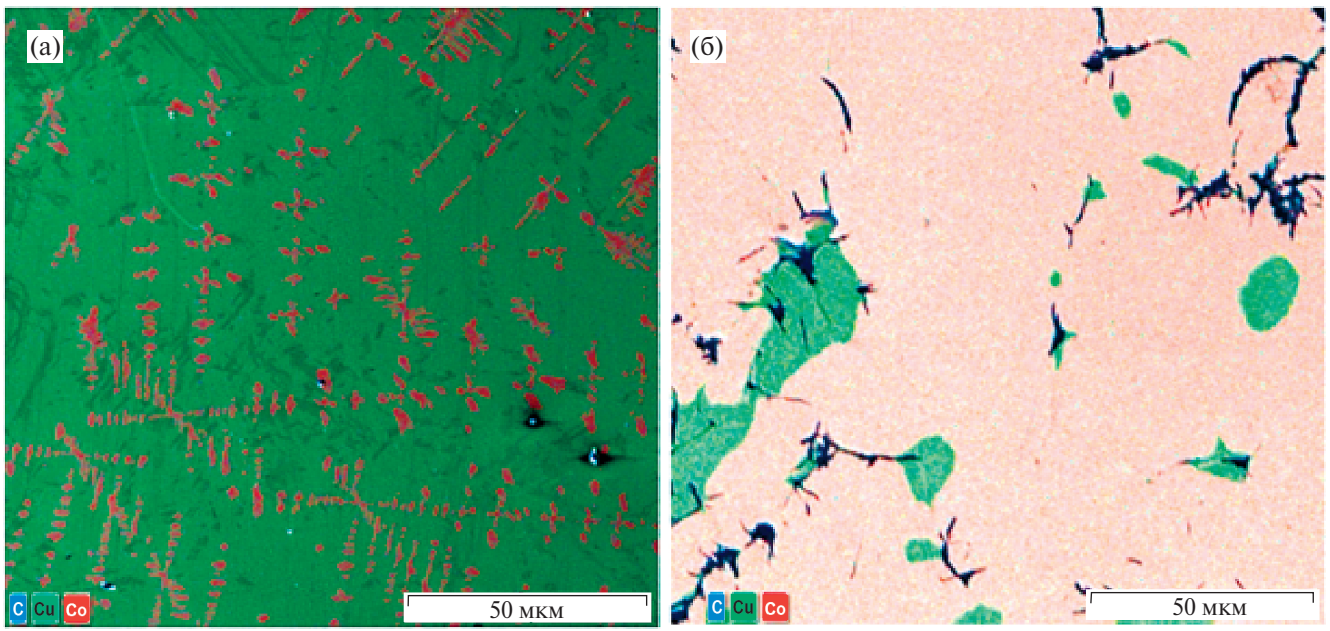

Рис. 7. Структура металл-углеродного материала Co–20%Cu–C: а) Cu зона с дендритами Co; б) обособленные зоны Co–C эвтектики с включениями медной фазы, EDS-карты распределения элементов (СЭМ).

частиц C/Cu. Структура образца металл-углеродного материала Co–40%Cu–C, в отличие от образца Co–20%Cu, очень неоднородна (рис. 6б). У подложки расположен слой меди толщиной ~300–350 мкм. Далее до середины образца и выше простирается обширная зона, обогащенная кобальтом, внутри которой в виде зон (зерен) неправильной формы расположена фаза на основе меди. Внутри этой фазы находятся кристаллы кобальта дендритной морфологии. На рис. 6а показана граница Co и Cu зон и дендриты Co в Cu зоне.

Слой меди, расположенный у подложки, также является двухфазным, дендриты сплава Co в нем растут перпендикулярно графитовой подложке (рис. 6б). Углерод в виде тонких иглообразных кристаллов присутствует по всему объему образца, однако, его количество в зоне на основе кобальта значительно меньше, чем в медной зоне (рис. 6а).

В образце Co–60%Cu–C наблюдается обратный набор структур, в котором меняется соотношение объемов кобальтовых и медных зон в пользу последней (рис. 4в). Большая часть образца имеет структуру эвтектоидного типа, состоящую из медной основы и дендритов кобальта (рис. 7а).

У подложки (рис. 7а) и по периферии образца формируются обособленные зоны Co–C эвтектики с включениями медной фазы (рис. 7б). В этих зонах отчетливо проявляется тенденция совместного зарождения и роста Cu и C фаз.

Таким образом, на основании проведенных исследований показано, что при переходе через эквиатомный состав наблюдается изменение состава и объемной доли обособленных зон. В образцах металл-углеродных материалов Co–20%Cu–C и Co–40%Cu–C обособленные зоны обогащены медью, а в образце металл-углеродного материала Co–60%Cu–C – кобальтом. Ранее подобное обращение фаз при переходе через эквиатомный состав обнаружено для расплавов системы Fe–Cu [12–13].

Кинетика диффузионного растворения углерода зависит от состава исходного сплава. Из данных [28] известно, что углерод не диффундирует через медную фазу, поэтому в опытах по смачиванию графитовой подложки Co–Cu расплавами, его растворение осуществляется в фазе, богатой кобальтом. Установлено, как содержание углерода в металл-углеродных материалах Co–Cu–C меняется в зависимости от содержания кобальта в исходном сплаве. Согласно данным EDS-анализа, в результате контактного легирования расплавов Co–20%Cu углеродом получен композиционный материал (Co–27%C–10%Cu) + (Co–32%C–62%Cu) + C (рис. 5а), расплава Co–40%Cu – –(Co–19%C–15%Cu) + (Co–25%C–72%Cu) + +C (рис.6а), расплава Co–60%Cu – (Co–20%C–15%Cu) + (Co–23%C–74%Cu) + C (рис. 7а).

Несмотря на отмеченные выше различия в структурообразовании металл-углеродных материалов Co–Cu–C с разным содержанием меди, можно отметить общие для всех составов особенности. В частности, это изменение геометрии зоны контакта подложки с расплавом, что проявляется в разрушении графитовой подложки. Обнаружены изменения геометрии зоны контакта твердого и жидкого металла – образование кратера и диспергирование графита. Образование кратера является признаком интенсивного растворения углерода в расплаве. Диспергирование графита сопровождает процесс фазовой инфильтрации расплава по порам. Разрушение подложки из графита наиболее явно выражено для образцов, богатых кобальтом: Co–20%Cu–C и Co–40%Cu–C (рис. 6б), что согласуется с данными измерения высоты h капли расплава Co–Cu с содержанием меди 20, 40 и 60 ат. % над поверхностью графита (рис. 3). Конечное значение высоты h при нагревании от 1390 до 1590°C увеличивается на 7% в опыте с расплавом Co80–Cu20; на 4% в опыте с расплавом Co60–Cu40 и на 4% и в опыте расплавом для Co40–Cu60 (рис. 2). Таким образом, чем больше в расплаве кобальта, тем он лучше растворяет поверхность графита.

Таким образом, методами световой оптики, растровой электронной микроскопии и локального рентгеноспектрального анализа установлены следующие закономерности структурообразования металл-углеродных композиций Co–Cu–C, полученных в результате смачивания графита расплавами Co–Cu: (1) увеличение содержания меди от 20 до 60 ат. % приводит к изменениям морфологии структурных составляющих и фазового состава образцов; (2) при переходе через эквиатомный состав меняется соотношение объемной доли фаз, т.е. в образцах Co–-20%Cu–C и Co–40%Cu-C происходит обособление медной фазы, а в образце Co–60%Cu–C – фазы на основе кобальта; (3) вследствие интенсивного растворения углерода в кобальте, богатая кобальтом фаза имеет структуру эвтектики Co–C; (4) взаимодействие кобальта и меди приводит к формированию смеси двух твердых растворов по типу эвтектоида, учитывая слабую взаимную растворимость компонентов, можно считать, что в состав эвтектоида входят чистая Cu и чистый Co; (5) в результате взаимодействия графитовой подложки с Co–Cu расплавами наблюдается ее разрушение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования кинетики взаимодействия расплавов Co–Cu с содержанием меди 20, 40 и 60 ат. % с графитом проведено путем измерения временных зависимостей контактного угла и диаметра пятна смоченной поверхности при температурах 1390, 1440, 1490, 1540 и 1590°C. Смачивания графита расплавами Co–Cu в этих условиях не происходит: конечный контактный угол для Co80–Cu20 – 95°, Co60–Cu40 – 110°, Co40–Cu60 – 100°. Диаметр пятна смоченной поверхности существенно увеличивается только

в начале взаимодействия в течение 5–10 мин. Конечное значение диаметра пятна смоченной поверхности при нагревании от 1390 до 1590°C увеличивается для Co80–Cu20 – на 15%, Co60–Cu40 – на 11%, Co40–Cu60 – на 5%.

Металлографический анализ микроструктуры композиционных материалов Co–Cu–C, полученных путем контактного легирования расплавов Co–Cu углеродом, показал зависимость морфологии структурных составляющих и фазового состава образцов от содержания меди; макрооднородные образцы получены при избытке кобальта в расплаве; в результате взаимодействия графитовой подложки с Co–Cu расплавами наблюдается ее разрушение.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование смачивания графита расплавами Co-Cu выполнено в Исследовательском центре физики металлических жидкостей ИНМТ УрФУ в рамках государственной работы № FEUZ-2023-0015.

Исследования структуры выполнены в ИФМ УрО РАН в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема «Структура», № 122021000033-2). Электронно-микроскопические исследования проведены в ЦКП «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» ИФМ УрО РАН.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nishizawa T., Ishida K.* The Co-Cu (Cobalt-Copper) system // Bull. Alloy phase diagr. 1984. V. 5. P. 161–165. https://doi.org/10.1007/BF02868953
2. *Guo F., Lu T., Qin J., Zheng H., Tian X.* Abnormal resistivity behavior of Cu–Ni and Cu–Co alloys in undercooled liquid state // Phys. B. 2012. V. 407. P. 4108–4113. https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.06.024
3. *Yamauchi I., Ueno N., Shimaoka M., Ohnaka I.* Undercooling in Co–Cu alloys and its effect on solidification structure // J. Mater. Sci. 1998. V. 33. P. 371–378. https://doi.org/10.1023/A:1004319829612
4. *Robinson M.B., Li D., Rathz T.J., Williams G.* Undercooling, liquid separation and solidification of Cu–Co alloys // J. Mater. Sci. 1999. V. 34. P. 3747–3753. https://doi.org/10.1023/A:1004688313591
5. *Lu X.Y., Cao C.D., Kolbe M., Wei B., Herlach D.M.* Microstructure analysis of Co–Cu alloys undercooled prior to solidification // Mater. Sci. Eng. A. 2004. V. 375–377. P. 1101–1104. https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.106
6. *Yang W., Chen S.H., Yu H., Li S., Liu F., Yang G.C.* Effects of liquid separation on the microstructure formation and hardness behavior of undercooled Cu–Co alloy // Appl. Phys. A. 2012. V. 109. P. 665–671. https://doi.org/10.1007/s00339-012-7090-4
7. *Munitz A., Venkert A., Landau P., Kaufman M.J., Abbaschian R.* Microstructure and phase selection in supercooled copper materials showing metastable liquid miscibility gap // J. Mater. Sci. 2012. V. 47. P. 7955–7970. https://doi.org/10.1007/s10853-012-6354-x
8. *Munitz A., Abbaschian R.* Microstructure of Cu-Co alloys solidified at various supercoolings // Metall Mater Trans A. 1996. V. 27. P. 4049–4059. https://doi.org/10.1007/BF02595654
9. *Zhao D., Gao J.* Liquid phase separation in undercooled Cu–Co alloys under the influence of static magnetic fields // Philosophical Transactions A. 2019. V. 377. P. 20180207. https://doi.org/10.1098/rsta.2018.0207
10. *Zhao D., Liu R., Wu D., Bo L., Wang L.* Liquid-liquid phase separation and solidification behavior of Al-Bi-Sb immiscible alloys // Results in Physics. 2017. V. 7. P. 3216–3221. https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.08.056
11. *Авраамов Ю.С., Кошкин В.И., Петрищев И.М., Шляпин А.Д.* Получение сплавов на основе систем несмешивающихся компонентов методом контактного легирования // Машиностр. инжен. образов. 2007. № 4. С. 21–30.
12. *Бродова И.Г., Чикова О.А., Витюнин М.А., Яблонских Т.И., Ширинкина И.Г., Астафьев В.В.* Структура сплавов Fe-Cu-C, полученных способом контактного легирования // Физ. мет. металловед. 2009. Т. 108. № 6. С. 626–632.
13. *Чикова О.А., Витюнин М.А., Ченцов В.П., Сакун Г.В.* Расслоение расплавов Fe–Cu при смачивании графита // Коллоид. журн. 2010. Т. 72. № 2. С. 251–257.
14. *Song Z., Liu X., Sun X. et al.* Alginate-templated synthesis of CoFe/carbon fiber composite and the effect of hierarchically porous structure on electromagnetic wave absorption performance // Carbon. 2019. V. 151. P. 36. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.05.025
15. *Sugime H., D'Arsiè L., Esconjauregui S. et al.* Low temperature growth of fully covered single-layer graphene using CoCu catalyst // Nanoscale. 2017. V. 9. № 38. P. 14467–14475. https://doi.org/10.1039/C7NR02553J

16. *Fan X., Mashimo T., Huang X. et al.* Magnetic properties of Co-Cu metastable solid solution alloys // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 094432. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.094432
17. *Weatherup R.S., D'Arsié L., Cabrero-Vilatela A. et al.* Long-term passivation of strongly interacting metals with single-layer graphene // J. Am.Chem. Soc. 2015 V. 137. № 45. P. 14358–14366. https://doi.org/10.1021/jacs.5b08729
18. *Karpan V.M., Khomyakov P.A., Starikov G. et al.* Theoretical prediction of perfect spin filtering at interfaces between close-packed surfaces of Ni or Co and graphite or graphene // Phys. Rev. B: Condens.Matter. 2008. V. 78. P. 195419. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.195419
19. *Wan Y., Xiao J., Li Ch. et al.* Microwave absorption properties of FeCo-coated carbon fibers with varying morphologies // J. Magn.Magn. Mater. 2016. V. 399. P. 252–259. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.10.006
20. *Кютт Р.Н., Данишевский А.М., Сморгонская Э.А. и др.* Рентгенодифракционное исследование структуры нанопористого углерода, полученного из карбидных материалов //Физ. тех. полупроводников. 2003. Т. 37. № 7. С. 811–815.
21. *Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н., Багдасарова К.А., Земцов Л.М., Карпачева Г.П.* Формирование наночастиц Co в металл-углеродных композитах // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 2. С. 342–345.
22. *Домонова Д.П., Печенюка С.И., Семушина Ю.П.* Термическое разложение двойного салицилатного комплекса Co–Cu в атмосфере аргона с получением металл-углеродных композиций // Ж. неорг. химии. 2022. Т. 67. № 4. С. 540–544. https://doi.org/10.31857/S0044457X22040043
23. *Fan X., Mashimo T., Huang X. et al.* Magnetic properties of Co-Cu metastable solid solution alloys // Phys. Rev. B. 2004. V. 69, P. 094432. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.094432
24. *Childress J.R., Chien C.L.* Reentrant magnetic behavior in FCC Co-Cu alloys // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. P. 8089. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.8089
25. *Jegede, O.E., Cochrane, R.F., Mullis, A.M.* Metastable monotectic phase separation in Co–Cu alloys // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. № 16. P. 11749–11764. https://doi.org/10.1007/s10853-018-2417-y
26. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник: в 3-х т. / ред. Н.П. Лякишев. Москва: Машиностроение, 1996. Т. 1. 1996. 991 с.
27. *Тучинский Л.И.* Композиционные материалы, получаемые методом пропитки. Москва: Металлургия. 1986. 206 с.
28. *Найдич Ю.В., Колесниченко Г.А.* Взаимодействие металлических расплавов с поверхностью алмаза и графита. Киев: Наукова думка. 1967. 89 с.
29. *Nikonova R.M., Lad'yanov V.V.* Contact interaction of metal melts with fullerite and graphite // J. Mater. Res. Technol. 2020. V. 9. № 6. P. 12559–12567. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.09.001
30. *Tamai Y., Aratani K.* Experimental study of the relation between contact angle and surface roughness // J. Phys. Chem. 1972. V. 76. № 22. P. 3267–3271. https://doi.org/10.1021/j100666a026
31. *Mortimer D.A., Nicholas M.* The wetting of carbon by copper and copper alloys // J. Mater Sci. 1970. V. 5. P. 149–155. https://doi.org/10.1007/BF00554633
32. *Gulevskii V.A., Antipov V.I., Kolmakov A.G. et al.* Designing of copper-based alloys for the impregnation of carbon-graphite materials // Russ. Metall. (Metally). 2012. № 3. P. 258–261. https://doi.org/10.1134/S0036029512030081
33. *Gulevskii V.A., Antipov V.I., Vinogradov L.V. et al.* Effect of alloying elements on the wetting of graphitized carbon with copper alloys // Russ. Metall. 2019. № 1. P. 72–76. https://doi.org/10.1134/S0036029519010051
34. *Ishida K., Nishizawa T.* The C-Co (Carbon-Cobalt) system // JPE. 1991. V. 12. P. 417–424. https://doi.org/10.1007/BF02645959
35. *Глузман Л.Д., Эдельман И.И.* Лабораторный контроль коксохимического производства. Харьков: Гос. Научно-техн. Изд-во литературы по черной и цветной металлургии. 1957. 635 с.
36. *Еременко В.Н., Иванов М.И., Лукашенко Г.М. и др.* Физическая химия неорганических материалов. Т. 2. Поверхностное натяжение и термодинамика металлических расплавов. Киев: Наукова думка, 1988. 192 с.
37. *Попель С. И.* Поверхностные явления в расплавах. М.: Металлургия, 1994. 432 с.

KINETICS OF INTERACTION OF Co–Cu MELTS WITH GRAPHITE AND MICROSTRUCTURE OF FORMING METAL-CARBON COMPOSITIONS

O. A. Chikova, I. G. Shirinkina, V. S. Tsepelev, N. I. Sinitsin, V. V. Vyukhin

The time dependences of the contact angle and the wetted surface spot diameter were measured during the interaction of Co–Cu melts with copper contents of 20, 40 and 60 at. % with graphite at temperatures of 1390, 1440, 1490, 1540 and 1590°C. Wetting of graphite by Co–Cu melts does not occur under these conditions: the final contact angle for Co80–Cu20 is 95°, Co60–Cu40 is 110°, Co40–Cu60 is 100°. The final value of the diameter of the wetted surface spot increases somewhat. Metallographic analysis of the microstructure of Co–Cu–C composite materials obtained by contact alloying of Co–Cu melts with carbon showed the dependence of the morphology of the structural components and the phase composition of the samples on the copper content. Composite materials (Co–27%C–10%Cu) + (Co–32%C–62%Cu) + C and (Co–19%C–15%Cu) + (Co–25%C–72%Cu) + C, obtained by the interaction of Co–Cu melts with a copper content of 20, 40 at. % with graphite, have a macro-homogeneous structure.

Keywords: Co–Cu melt, graphite, contact alloying, metal-carbon materials Co–Cu–C, microstructure