УДК 621.74.02

DOI: 10.35211/1990-5297-2020-4-239-79-84

В. А. Гулевский, С. Н. Цурихин, Н. Ю. Мирошкин, Н. В. Маркина, М. И. Попов

**ОСОБЕННОСТИ РАЗРАБОТКИ КОМПОЗИТА
УГЛЕГРАФИТ-СПЛАВ АЛЮМИНИЯ**

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: lp@vstu.ru

Представлены результаты поиска в составе композита углеграфит-сплав алюминия карбида алюминия Al_4C_3 и возможность регулирования образования этой нежелательной фазы путем организации диффузионного переходного слоя. Показана задача и предложены пути ее решения для пропитки углеграфита алюминием или его сплавами. Для проведения исследования изготовлены образцы путем пропитки пористого углеграфитового каркаса литейным алюминиевым сплавом.

Ключевые слова: пропитка, карбид алюминия, легирующие элементы, композит.

© Гулевский В. А., Цурихин С. Н., Мирошкин Н. Ю., Маркина Н. В., Попов М. И., 2020.

V. A. Gulevsky, S. N. Tsurikhin, N. Yu. Miroshkin, N. V. Markina, M. I. Popov

FEATURES OF THE DEVELOPMENT OF THE COMPOSITE CARBON GRAPHITE-ALUMINUM ALLOY

Volgograd State Technical University

The search results of a carbon-graphite-aluminum alloy composite of aluminum carbide Al_4C_3 and the possibility of controlling the formation of this undesirable phase by organizing a diffusion transition layer are presented. The problem is shown and ways to solve it are proposed for the impregnation of carbon graphite with aluminum or its alloys. For the study, samples were made by impregnating a porous carbon-graphite frame with a cast aluminum alloy.

Keywords: impregnation, aluminum carbide, alloying elements, composite.

Введение

Для анализа процессов, происходящих при взаимодействии карбида алюминия Al_4C_3 в соединении углеграфит - сплав алюминия на границах зерен, воздействия на порошковые смеси карбидов с металлами, большое значение имеют представления о характере возможного химического взаимодействия между их компонентами. Наличие данной фазы Al_4C_3 нежелательно сказывается на свойствах материала. Происходит снижение коррозионной стойкости ввиду того, что карбид алюминия Al_4C_3 нестабилен в таких агрессивных средах, как вода, метанол, соляная кислота и других [1].

При использовании новых, малоизученных составов твердых сплавов подобная информация, как правило, отсутствует. В этих условиях приходится прибегать к проведению компьютерного термодинамического моделирования.

Для решения задач исследования твердых сплавов на основе карбидов и его взаимодействия на границах зерен, можно использовать программный комплекс Thermo-Calc фирмы Thermo-Calc Software AB (Швеция), основанный на расчетном методе CALPHAD, который по исходному химическому составу сплава проводит прогнозирующие расчеты по наиболее вероятному выделению в структуре нескольких типов фаз, их количества, а также химического состава фаз после кристаллизации (Thermo-Calc Software: [сайт]. URL: <https://www.thermocalc.com/>).

При взаимодействии углерода и углеродсодержащих соединений образуются карбидные соединения, которые входят в состав многочисленных керамических, огнеупорных, абразивных материалов в качестве как полезных, так и вредных структурообразующих фаз. Это приводит к выявлению закономерности образования фаз, формирования и стабилизации межфазных границ в углеродных, карбидных системах с целью сохранения высоких функциональных свойств материалов [2].

Несмотря на многочисленные исследования, остаются открытыми вопросы относительно очередности образования карбидных фаз, механизмов и температуры образования карбидов и их термической стабильности при высокотемпературном взаимодействии углерода со сплавом алюминия – неоднозначны [2].

Введение в структуру пластичных сплавов алюминия тугоплавких, высокопрочных и высокопрочных частиц карбидов (SiC , TiC , B_4C) оксидов (Al_2O_3), боридов (TiB_2) и др., которые армируют алюминиевый сплав, обеспечивают высокие механические свойства, в том числе в условиях действия повышенных температур (до $500\text{ }^{\circ}C$), при сохранении малого удельного веса и других свойств алюминия. Но при этом появляются дополнительные элементы легирования с более сложным поведением и непредсказуемым образованием карбидов.

Решение этих задач позволит осуществлять направленный синтез карбидных фаз и более эффективно использовать их при проектировании новых материалов.

Целью данной работы является исследование поверхности раздела композита углеграфит-алюминий (поиск карбида алюминия – Al_4C_3) и возможность регулировать образование этой нежелательной фазы.

Материалы и методы исследования

Приготовление исходных заготовок – образцов, производили путем пропитки пористого углеграфитового каркаса литейным алюминиевым сплавом АК12 (ГОСТ 1583–93, химический состав которого в масс. %: $Si - 10-13$; $Mn - 0,01-0,5$; $Fe - 0,7$, Al – основа).

В качестве пористой графитовой основы композита были выбраны:

– графитированный, крупнозернистый (размер зерен – $0,1-0,17\text{ мм}$) углеграфитовый материал «АГ – 1500» с размером пор $10-80\text{ мкм}$, и общей пористостью $18-20\text{ \%}$ (открытая пористость – $14-15\text{ \%}$);

– графитированный, мелкозернистый (размер зерен 0,06–0,08 мм) углеграфитовый материал завода «Electrocarbon Topolcanu» (Словакия), со сложной, разветвленной конфигурацией открытых пор размером 10–50 мкм, занимающих 20–45 об. %, при общей пористости – 20–25 % (открытая пористость – 16–19 %).

Из указанных углеграфитовых материалов изготовлены образцы размером 15×15×30 мм. Пропитку углеграфитовых образцов силумином проводили по специально разработанной безавтоклавной технологии при температуре 700 °С под давлением 5 МПа [3]. Приготовленные из пропитанных образцов шлифы были исследованы на оптическом микроскопе Olympus BX61. Микроструктуру полученного композита исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на растровом электронном микроскопе с анализатором SMA-Quanta3DFEG. Тонкие исследования осуществляли с помощью энергодисперсионной спектроскопии (EDS), встроенной в SMA-Quanta3DFEG.

Результаты

При пропитке углеграфита алюминием или его сплавами образование карбида Al_4C_3 практически неизбежно [4]. Согласно [5], препятствовать взаимодействию компонентов на границе раздела в композитах с металлической матрицей можно путем организации диффузионного переходного слоя на внутренней поверхности пор, вводя в состав пропитывающего сплава специальные поверхностно-активные легирующие элементы. При этом матрица на фиксированное время может стать инертной по отношению к материалу каркаса или, наоборот, оказаться активной по отношению к нему. В данном случае переходный слой формируется из легирующих элементов, перераспределяющихся на границе раздела «жидкий расплав – твердый каркас» в процессе взаимодействия металла с углеграфитом. Такой прием позволяет, не нанося предварительно на поверхность поры специального переходного покрытия, добиться желаемой прочности сцепления компонентов на межфазной границе, только за счет целенаправленного подбора соответствующих поверхностно-активных легирующих элементов. Одновременно сплав приобретает повы-

шенную жидкотекучесть и, как следствие, способность глубоко проникать в открытые микропоры, обеспечивая удовлетворительную степень пропитки даже при невысоком давлении. Согласно работе [6], желаемого результата в управлении характером взаимодействия компонентов на границе раздела углеграфит – алюминиевая матрица можно добиться путем легирования силумина никелем и хромом [7].

Установлено, что силумин, легированный никелем и хромом в условиях нарастающего пропитывающего давления, образует межфазный слой, который улучшает механические свойства композита. При этом отмечается снижение краевого угла смачивания расплава, способствующая глубокому проникновению металла в открытые поры углеграфитового каркаса, а усадка сплава при этом практически минимальна [8].

Исследования фазового состава с использованием программного комплекса Thermo-Calc позволили выявить аномальный характер изменения физико-химических свойств матричного сплава у границы раздела компонентов.

Наибольший интерес представляет в исследовании участок 1 на межфазной границе (рис. 2) и участок 2 в матричном сплаве. В алюминиевой матрице исследуемого образца были обнаружены легирующие добавки (элементы): Si, Cr, Fe, Ni, Pb.

Видно, что по мере смещения от межфазной границы (точка 1) в алюминиевую матрицу содержание углерода быстро падает, а алюминий, соответственно, достигает максимальных значений. Поверхностно-активные элементы (Ni, Cr) в этой зоне практически отсутствуют, следы едва проявляются, а пик их активности наблюдается на межфазной границе (точка 1).

Для выявления в составе структуры матричного сплава карбида алюминия Al_4C_3 по исходному химическому составу сплава проводили прогнозирующие расчеты по вероятному выделению в структуре тип фаз и их количества. Построено политермическое сечение фазовой диаграммы состояния на границе раздела между углеграфитовой основой и алюминиевым матричным сплавом с использованием программы Themo-Calc (рис. 2).

Рис. 2. Микроструктура межфазной границы раздела между углеграфитовой основой и алюминиевым матричным сплавом с энергодисперсионным анализом

Точка 1

Element	Al	Si	C	Cr	Fe	Ni	Pb
Wt %	16,0	30,7	52,3	0,2	0,3	0,2	0,3

Точка 2

Element	Al	Si	C	Cr	Fe	Ni	Pb
Wt %	64,3	11,2	24	0	0,1	0	0

Из расшифровки политермического сечения фазовой диаграммы состояния получено содер-

жание элементов на межфазной границе в точке 1, которые для анализа сведены в таблицу.

Рис. 3. Политермическое сечение фазовой диаграммы состояния на межфазной границе (точка 1)

Расшифровка политермического сечения фазовой диаграммы состояния рис. 2 и таблицы показала, что в составе структуры матричного сплава появление карбида алюминия Al_4C_3 незначительно, в пределах 0,2 % от всех образующих фаз. Косвенно это подтверждает рис. 1, содержание углерода падает и вероятно он расходуется на образование в присутствии более активных карбидообразующих элементов (Fe, Cr) сильных карбидных фаз. Рис. 2 показывает, что возможное образование карбида алюминия Al_4C_3 начинается при снижении тем-

пературы кристаллизации твердого расплава ниже 2100 °C.

Так карбид алюминия легко получается при высоких температурах, порядка 900-1000 °C, при дуговых процессах (сварка), которые дают температуры около 3000 °C. Матричный материал взаимодействует с армирующими компонентами с высокой вероятностью образования карбида Al_4C_3 при длительном времени остывания (~60 мин), что не наблюдается в условиях обычной плавки, где карбид алюминия в заметных количествах не образуется.

Количественный фазовый анализ предполагаемого сплава в точке 1

Температура образования карбида, °C		2100	1050–1750	–	1750	2550
Стабильная фаза		AL4C3#1	BCC_A2#1	GRAPHITE#1	M3C2#1	SIC#1
Масса, г		3,4812	0,10936784	5,584188736	0,041899876	7,242774495
Химический состав фазы, % вес.	Al	0,7497	0,228816437	0	0	0
	C	0,2503	1,00182E-10	1	0,133448142	0,299548595
	Si	1,85E-05	5,71749E-08	0	0	0,700451405
	Cr	0	1,57354E-08	0	0,866551858	0
	Ni	0	0,301804001	0	0	0
	Fe	0	0,061944087	0	0	0
	Cu	0	0,407435402	0	0	0

Также образованию карбида алюминия Al_4C_3 может препятствовать применяемая технология, как в нашем случае, при которой заливка литейного алюминиевого сплава происходит при нагреве до температуры в среднем не выше 700 °C и создания избыточного давления порядка 5 МПа, которое обеспечило полноценную пропитку пористого углеграфитового каркаса. А малой продолжительности контакта алюминиевого расплава с углеграфитовым каркасом (~30 мин) не хватает для начала образования карбида алюминия Al_4C_3 .

Присутствие малого количества карбида алюминия Al_4C_3 на поверхности углеграфита дает положительный эффект, а именно улучшает смачиваемость последнего расплавленным алюминием, чем способствует проникновению жидкого металла в поры.

Выводы

Анализ полученных данных показал, что в порах углеграфитового образца в процессе пропитки формируется алюминиевый матричный сплав – композиционный материал с прочным соединением компонентов вдоль их меж-

фазной границы. Одновременно с образованием прочной связи наблюдается повышение прочности матричного сплава в составе композита, получаемого заливкой литейного алюминиевого сплава, с отсутствием нежелательной фазы карбида алюминия Al_4C_3 .

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Алюминиевые композиционные сплавы – сплавы будущего : учеб. пособие / А. Р. Луц, И. А. Галочкина. – Самара : Самар. гос. техн. ун-т, 2013. – 82 с.: ил.
2. Ситников, П. А. Синтез и свойства карбидных соединений алюминия : автореферат дис. ... кан. хим. наук / Ситников П. А. – СПб. : 2002. – 17 с.
3. Гулевский, В. А. Исследование характера взаимодействия компонентов в композиционном материале из пористого углеграфитового каркаса, пропитанного силиконом / В. А. Гулевский, О. В. Терзидан, В. И. Антипов, Л. В. Виноградов, Н. А. Кидалов, А. Г. Колмаков // Перспективные материалы. – 2016. – № 2. – С. 57–63.
4. Гришина, О. И. Исследование влияния термической обработки на величину удельной электропроводности в металлическом композиционном материале на основе алюминия / О. И. Гришина, В. М. Серпова, А. Н. Жабин, Е. И. Курбаткина // Авиационные материалы и технологии. – 2014. – № S6. – С. 39–44.
5. Заболоцкий, А. А. Композиционные материалы с металлической матрицей (Обзор) / А. А. Заболоцкий //

Новости науки и техники. Серия новые материалы, технологии их производства и обработки. – ВИНТИ, 1989. – № 11. – 55 с.

6. *Миронова, Е. В.* Смачивание металлических неметаллических материалов алюминиевым сплавом АЛ25 / Е. В. Миронова, С. С. Затуловский, А. М. Верховлюк // Металлофизика – новейшие технологии, 2007. – № 10. – С. 1407–1414.

7. *Лякишев, Н. П.* Диаграммы состояния двойных ме-

таллических систем : справочник. В 3 томах / Н. П. Лякишев. – М. : Машиностроение, 1996. – Т. 1. – 992 с.; Т. 2 ; под общей ред. Н. П. Лякишева. – М. : Машиностроение, 1997. – 1024 с.

8. *Гулевский, В. А.* Исследование пенометалла с пропиткой медного каркаса алюминием / В. А. Гулевский, С. Н. Цурихин, С. В. Барабанов, Н. А. Кидалов // Заготовительные производства в машиностроении. – 2019. – № 5. – С. 7–10.