В. А. Гулевский, Н. Ю. Мирошкин, С. Н. Цурихин, Н. А. Кидалов

ОСОБЕННОСТИ ПРОПИТКИ УГЛЕГРАФИТА АЛЮМИНИЕВЫМ СПЛАВОМ

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: lp@vstu.ru

Исследован процесс формирования композиционного материала углеграфит-алюминий методом пропитки пористого каркаса АГ-1500 расплавом алюминия, при температуре 650 °С. Установлено перераспределение элементов пропитывающего сплава; показано, что переход кремния, никеля, хрома, железа из расплава алюминия на границу «расплав – поверхность пор углеграфита» определяется не механизмом химической локализации электронов проводимости, а перестройкой электронной структуры компонентов при кристаллизации. При этом возможно изменение растворимости элементов расплава в алюминии, в результате совместного действия в процессе пропитки на него давления и температуры.

Ключевые слова: пропитка, углеграфит, матричные сплавы, растворимость.

V. A. Gulevsky, N. Yu. Miroshkin, S. N. Tsurikhin, N. A. Kidalov

FEATURES OF CARBON GRAPHITE IMPREGNATION WITH ALUMINUM ALLOY

Volgograd State Technical University

The process of forming a composite material carbon-graphite-aluminum by impregnating a porous frame AG-1500 with aluminum melt at a temperature of 650°C is studied. The redistribution of elements of the impregnating alloy is established. It is shown that the transition of silicon, Nickel, chromium, and iron from the aluminum melt to the «melt – pore surface of carbon graphite» is determined not by the mechanism of chemical localization of conduction electrons, but by the rearrangement of the electronic structure of components during crystallization. In this case, it is possible to change the solubility of the melt elements in aluminum, as a result of the combined action of pressure and temperature on it during the impregnation process.

Keywords: impregnation, carbon-graphite, matrix alloys, solvability.

Введение

Одним из способов получения композиционных материалов является пропитка расплавами металлов каркасов пористого углеграфита. В частности, композиционные материалы на основе углеграфитового каркаса и алюминия можно использовать для изготовления изделий электротехнического применения, в различных машинах, приборах и механизмах [1, 2, 3].

В случае пропитки пористого углеграфита алюминием или его сплавами образование карбида алюминия Al_4C_3 практически неизбежно, однако наличие этой карбидной фазы охрупчивает композиционный материал и снижает его коррозионную стойкость. Наличие в составе матрич-

ного сплава кремния в качестве легирующего элемента препятствует деградации частиц SiC и образованию нежелательной «паразитной» фазы Al_4C_3 [4]. Однако легирование кремнием приводит к образованию эвтектики ($Al+Si$), в результате чего снижаются физико-механические свойства композиционного материала [5].

При этом существует возможность управлять процессом образования карбида алюминия Al_4C_3 , путем легирования матричного сплава более активными карбидообразующими элементами: титаном, хромом, никелем, в сравнении с алюминием.

Известны исследования поведения титана на межфазной границе с графитом [6], где указы-

вается, что содержание титана в расплаве от 0,1 до 1 ат. % приводит к улучшению смачивания графита и уменьшению краевого угла смачивания до 50...10° по сравнению с чистыми металлами-разбавителями – 130...140°.

Целью работы является разработка новых технологических решений по рациональному применению легирования, для достижения максимального заполнения пор углерадита, при минимальном присутствии нежелательных карбидов.

Методика получения материалов и методы их исследования

Для исследования процесса пропитки использовали углерадит марки АГ-1500 с открытой пористостью 14–16 % и средним диаметром пор 60–80 мкм, и общей пористостью 18–20 %. В качестве пропитывающего металла был выбран сплав алюминия АК12 (ГОСТ 1583-93, химический состав которого в масс. %: Si – 10–13; Mn – 0,01–0,5; Fe – 0,7; Al – основа).

Пористый углерадит дегазировали, погрузив в водный раствор никелевого электролита на 10 минут, затем на образец наносили никелевое гальваническое покрытие толщиной 25 мкм. Эта технология позволяет: первое – легировать на поверхности раздела «углерадит – матричный сплав», при минимальном использовании гальванически чистых ПАВ; второе – герметично закрыть поры углерадита, защищая их от загрязнения. При этом данное решение позволяет осуществить этап вибровакuumирования в отдельном «тигле» для уже подготовленного образца углерадита с гальваническим покрытием.

Композиционный материал получали следующим образом. На вибростол устанавливали графитовый тигель, в котором располагали алундовый тигель, с углерадитовой заготовкой, заполненный расплавом матричного сплава алюминия при температуре 650 °С. Графитовый тигель накрывали стеклянным колоколом, под которым создавали давление разряжения 0,01 МПа при помощи вакуумного насоса Busch R5(80-8-3).

Далее содержимое тигля помещали в нагретое до 500 °С устройство для пропитки [7]. При этом камеру устройства заранее заполнили матричным сплавом алюминия на 2/3 высоты и закрыли крышкой, нагретой до 800 °С. Через отверстие в крышке доливали минимальное рассчитанное количество матричного сплава

(800 °С) таким образом, чтобы по конической поверхности отверстия крышки герметизировать конической поверхностью пробки (900 °С), фиксировали пробку «холодным» клином и размещали в печи при температуре 750 °С, с последующей изотермической выдержкой 20 минут.

Расчетное давление пропитывающего сплава внутри герметичной емкости, где осуществляется пропитка пористого углерадита, составляет 5 МПа и появляется за счет теплового и термического расширения алюминия при его нагреве до температуры от 500 до 750 °С.

Пропитку для сравнения проводили в двух различных по материалу устройствах, в первом случае выполненном из Стали 45, во втором – из титана BT1-0.

Для расчета необходимой температуры рекристаллизации использовали формулу А. А. Бочвара [8]:

$$T_p = a \times T_{пл} K,$$

где – коэффициент a зависит от количества примесей в металле (для сплавов $a = 0,6...0,7$).

Подготовленные образцы композиционного материала исследовали сканирующим двухлучевым электронным микроскопом Versa 3D DualBeam (FEI, США), позволяющим определить качественный и количественный микроанализ (EDS) в точке, распределение элементов по линии и на площади [9,10].

Результаты

Дегазация углерадита и гальваническое покрытие позволило получить эффект свободной пропитки с частичным заполнением открытых пор металлом (рис. 1), где никелевое покрытие выступало в роли разделяющей смазки, позволяя сплаву алюминия частично заполнить поры углерадита, а сам никель при этом был растворен во время вибровакuumирования.

Вибровакuumирование (в двух тиглях, с воздушным зазором, накрытыми перфорированным экраном из титана, подробнее [6]) позволило матричному сплаву быть в жидком состоянии 7 минут и провести дегазацию, максимально возможно заполнив поры углерадита.

В ходе пропитки слой сплава алюминия, нанесенный при вибровакuumировании и нагреве до температуры рекристаллизации алюминия 450–500 °С продавливался глубже в поры, за счет давления, возникающего при непрерывном увеличении температуры устройства для пропитки.

Рис. 1. Схема поры (а) и внешний вид образцов (б) после виброввакуумирования в матричном сплаве АК12

Исследования образцов, проведенные на двухлучевом электронном микроскопе системы Versa 3D, пропитанных в стальном устройстве (Сталь 45), показали необычный характер распределения элементов матричного сплава у границы поверхности; на исследуемом участке заполненной поры количество кремния превосходит значения алюминия (рис. 2). По ходу продвижения к межфазной границе с углеродом количество кремния резко уменьшается с увеличением алюминиевой и графитовой составляющей с большой вероятностью появления карбида алюминия Al_4C_3 . Также увеличивается возможность появления интерметаллических соединений с алюминием ($FeAl$, $FeAl_3$) и силицидов с кремнием ($FeSi$, $FeSi_2$). На границе пропитки в стальном устройстве появляется хрупкая фаза карбида железа (Fe_3C). Присутствие поверхностно-активного элемента хрома, как сильного карбидообразователя в данной системе, приводит к появлению карбида хрома (Cr_3C_2). Такое большое количество образуемых фаз не улучшает свойства полученного композиционного материала.

Нанесенного гальваническим способом легирующего элемента – никеля – при применении стального или титанового устройства не выявлено (рис. 2 и 4). Это говорит о наличии выдвинутой нами гипотезы об «эффективной работе» малого количества легирующего никеля, который приводит к улучшению смачивания графита и уменьшению краевого угла смачивания до 50° , кроме того, о положительном влиянии для снижения поверхностного натяжения пропитывающего сплава в необходимый период пропитки на время для формирования композита. Вероятно, никель может быть обнаружен глубже в порах по направлению пропитки.

Исследования образцов, пропитанных в титановом устройстве (рис. 3), показали плавное изменение химического состава от максимально возможного содержания титана до максимально возможного содержания алюминия, при минимальном содержании легирующих элементов Ni, Cr, Si, которые входят в состав сплава АК12 и в приспособление, удерживающее от всплытия углерод.

Рис. 2. Металлографические исследования микроструктур пропитанных образцов в стальном устройстве

Рис. 3. Распределение элементов между фазами в титановом устройстве (Versa 3D)

Рис. 4. Металлографические исследования микроструктур пропитанных образцов в титановом устройстве

Очевидно, что по мере смещения от межфазной границы в алюминиевую матрицу содержание углерода и кремния быстро падает, а алюминий, соответственно, достигает максимальных значений, и это не зависит от вида оснастки. Поверхностно-активные элементы (Ni, Cr) в этой зоне практически отсутствуют. Однако появление титана в составе матричного сплава в результате использования титанового устройства и оснастки априори. Особый интерес представляют точки 3, 4, 6, 7, 8, находящиеся на границе матричного сплава и углеграфита (рис. 4), где обнаружен титан, а поверхностно-активные элементы, вводимые нами в сплав, практически отсутствуют. Это подтверждает, что титан является наиболее активным карбидообразователем и он опережает в формировании карбидные соединения с кремнием, хромом, никелем и появляется даже в углеграфите (точка 5).

Параллельно с образованием карбида титана (TiC) образуются другие карбиды, к приме-

ру: Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 , Fe_3C , SiC , Al_4C_3 , и т. д. Максимальная интенсивность их образования возможна после замедления образования карбидов титана.

Использование титановой оснастки создает условие, при котором вероятность образования карбида алюминия Al_4C_3 в присутствии сильного карбидообразователя (такого, как титан) маловероятно.

Вывод

Анализ полученных данных показал, что легирование титаном наиболее эффективно влияет на снижение нежелательных карбидов Al_4C_3 , SiC для композиционного материала углеграфит – алюминий. Титановая оснастка более технологична и имеет ряд преимуществ: устройство из титана значительно легче стали, выдерживает высокие температуры без окисления и позволяет получать эффект легирования титаном не вводя его специально в матричный сплав.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Костиков, В. И. Фрикционные свойства углерод-углеродных композиционных материалов / В. И. Костиков, Ж. В. Еремеева, Д. А. Слюта, Д. Л. Яицкий, Г. Х. Шарипзянова // Известия вузов. Порошковая металлургия. – 2008. – № 3. – С. 53–55.
2. Carbon-based sliding materials. Schunk Kohlenstofftechnik GmbH, Germany, 2019. P. 22.
3. Sogabe T., Onishi Y., Inoue H., Okada O., Matsumoto T. Development of metal-impregnated carbon materials by using HIP. The Review of High Pressure Science and Technology. 1997. P. 1072–1074.
4. Луц, А. Р. Алюминиевые композиционные сплавы – сплавы будущего : Учебное пособие / А. Р. Луц, И. А. Галочкина. – Самара : Самар. гос. техн. ун-т, 2013. – 82 с.: ил.
5. Курбаткина, Е. И. Исследование влияния добавки кремния на фазовый состав алюминиевых композиционных материалов, армированных частицами карбида кремния / Е. И. Курбаткина, Д. В. Косолапов, Л. Г. Ходыкин, М. С. Нигметов // Авиационные материалы и технологии. – 2014. – № S6. – С. 35–38.
6. Смачивание графита расплавами алюминия, алюминий – титан и алюминий – кремний / А. В. Киселев, В. П. Ченцов, Л. Е. Бодрова, А. В. Долматов, Э. А. Пастухов, Э. А. Попова, С. А. Петрова, Р. Г. Захаров // Расплавы. – 2006. – № 5. – С. 8–13.
7. Пропитка углеграфита металлическими сплавами / В. А. Гулевский, В. А. Антипов, Л. В. Виноградов, Н. А. Кидалов, А. Г. Колмаков ; ВолгГТУ. – Волгоград, 2017. – С. 272.
8. Материаловедение : учеб. пособие / Ю. П. Егоров [и др.] ; под ред. А. Г. Багинского ; Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – 104 с.
9. Y. Zhu, Z. Feng, B. Wang, X. Xu Dispersion of nano-diamond and ultra-fine polishing of quartz wafer // China Particuology, 2004. – T. 2. – Vol. 4. – С. 153–156.
10. V. Orjan, D. Rolf, L. Ulf, T. Greger IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control. // Journal of Physics: Conference Series, 2007., vol. 54. Pp.1454–1462.