В. А. Гулевский, Н. Ю. Мирошкин, С. Н. Цурихин, О. Ю. Гундров

ПОДРОБНЕЕ О ПРОПИТКЕ УГЛЕГРАФИТА АЛЮМИНИЕМ

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: lp@vstu.ru

Исследован процесс формирования композиционного материала углеграфит – сплав алюминия методом пропитки пористого каркаса АГ-1500. Описана технология заполнения открытой пористости углеграфита металлическим расплавом в устройстве для пропитки, находящемся в режиме постоянного нагрева печи. Показан способ нанесения защитного покрытия на внутреннюю поверхность пор. Установлена возможность уплотнения матричного сплава АК12 в порах АГ-1500 свинцом. Показано, что такая обработка позволяет за счет всестороннего давления сплава свинца уплотнить сплав алюминия и модифицировать его.

Ключевые слова: пропитка, углеграфит, матричный сплав, алюминий, композит.

V. A. Gulevsky, N. Yu. Miroshkin, S. N. Tsurikhin, O. Yu. Gundrov

MORE DETAILS ABOUT IMPREGNATION OF CARBON GRAPHITE WITH ALUMINUM

Volgograd State Technical University

The process of forming a composite material carbon – graphite-aluminum alloy by impregnation of a porous frame AG-1500 is studied. The technology of filling the open porosity of carbon graphite with a metal melt in a device for impregnation in the mode of constant heating of the furnace is described. The method of applying a protective coating to the inner surface of the pores is shown. It is possible to seal the matrix alloy AK12 in the pores of AG-1500 with lead. It is shown that such processing allows to compact the aluminum alloy and modify it due to the comprehensive pressure of the lead alloy.

Keywords: impregnation, carbon graphite, matrix alloy, aluminum, composite.

Введение

Углеродные материалы, пропитанные металлическими сплавами, широко используются в различных отраслях машиностроения благодаря уникальному сочетанию функциональных и конструкционных характеристик. Эти композиты успешно применяются и обеспечивают надежную работу при повышенных нагрузках, в сложных условиях: высоких температур, труднодоступных и запыленных местах. Подобные материалы обладают высоким уровнем дугостойкости, что позволяет успешно их применять в качестве токосъемных элементов на электрифицированном железнодорожном и городском транспорте. Мировая практика показывает, что наиболее широкое распространение получили углеграфитовые композиты, пропитанные сплавами сурьмы, меди, алюминия [1].

Алюминиевая матрица способствует улучшению прочностных характеристик композита,

повышению его электропроводности и одновременно придает композиту высокую коррозионную стойкостью ко многим агрессивным средам, за счет образуемой на поверхности металла оксидной пленки. Однако изготовление *алюмо-графитового композита* жидкофазным методом пропитки имеет две основные проблемы. Первая состоит в том, что оксидная пленка препятствует химическому взаимодействию расплавленного металла и поверхности углеграфита. Вследствие этого образуется угол контакта 155°, поэтому инфильтрация металла в поры углеграфита затруднена [2]. Для решения данной задачи используют легирование поверхностно-активными веществами, повышающими жидкотекучесть сплава, в качестве которых могут быть использованы элементы, обладающие низким значением поверхностного натяжения (в частности, металлы с низкой температурой плавления, а также некоторые соли

и окислы). Другим, чаще применяемым, методом является использование технологии пропитки в автоклаве при высоком давлении. Однако такая технология требует дорогостоящего и затратного оборудования, при этом существует доступный без газостатный способ пропитки (патент РФ № 2571295 В22F 3/26).

Вторая проблема заключается в образовании карбида алюминия Al_4C_3 в ходе протекания межфазного взаимодействия между жидким алюминием и углеродным каркасом, при температурах выше $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Данное явление, в свою очередь, приводит к повышению хрупкости материала и затрудненной обработке и, как следствие, к нестабильности требуемых свойств [3]:

Однако авторы работы [4] утверждают, что ввод в состав алюминиевого сплава кремния выше 12 % позволяет предотвратить образование фазы Al_4C_3 (при этом отмечается, что образуется эвтектика (Al+Si), понижающая физико-механические свойства композиционного материала).

Другой метод заключается в нанесении на графитовую поверхность защитных покрытий, которые препятствуют взаимодействию жидкого алюминия с углеродом [5, 6]. Авторы отмечают отсутствие фазы Al_4C_3 в полученных образцах композитных материалов. Но для нанесения таких покрытий требуются энергоемкое оборудование, высокие давления и температуры.

Однако сведения о проведении подобных исследований для композиционных материалов, состоящих из твердого пористого углерода,

фитового каркаса, пропитанного сплавами алюминия, в зарубежных и отечественных научных источниках отсутствуют.

Целью работы является получение качественных композитов углеграфит-алюминий в результате пропитки под давлением и последующим уплотнением алюминиевой матрицы внутри углеграфитового каркаса, без образования хрупких прослоек на межфазной границе.

Материалы и методы исследований

Для исследования процесса пропитки использовали углеграфит марки АГ1500 с открытой пористостью 14–16 % и преобладающим диаметром пор 60–80 мкм. В качестве пропитывающего металла был выбран сплав алюминия АК12 (ГОСТ 1583-93).

Перед пропиткой углеграфитовые образцы были дегазированы в водном растворе соли Ni_2SO_4 , после чего высушивались. Процесс первичной дегазации позволяет удалить из пор газы, загрязнения и заполнить их водным раствором соли никеля. В результате двухчасовой выдержки образцов в печи, при температуре $90...110\text{ }^{\circ}\text{C}$, на поверхности пор углеграфита и каркаса образовался слой (4–6 мкм) сульфата никеля. Последний позволяет ограничить взаимодействие между матричным сплавом АК12 и поверхностью пор углеграфита.

Подготовленные образцы АГ1500 помещали в тигель № 6 (алундовый), заполненный матричным сплавом АК12, с фиксацией в нем приспособлением от всплытия углеграфита и устанавливали на вибростол. Затем накрывали вакуумным колоколом и через штуцер в столе подключали к вакуумному насосу одновременно с вибрацией (рис. 1).

Рис. 1. Установка для вибровакuumирования:

1 – вибростол; 2 – тигель с матричным сплавом; 3 – вакуумный колокол; 4 – образец; 5 – штуцер для шланга вакуумного насоса; 6 – приспособление от всплытия углеграфита

Процесс дегазации в небольшом объеме матричного сплава под вакуумным колоколом и одновременной вибрацией (4–5 мин), при температуре 650 °С, позволяет предварительно заполнить поры АГ1500 расплавом АК12. После вибровакuumирования содержимое извлекали из тигля (в твердо-жидком состоянии), фиксировали в специальном приспособлении предотвращающем всплытие углеграфита во время пропитки [7], и помещали в герметичное безгазостатное устройство, нагретое до 500 °С, которое заранее было заполнено матричным сплавом АК12 на 2/3 высоты устройства (рис. 2). Это позволило далее получить дополнительное увеличение объема алюминия на 5 % за счет фазового перехода сплава алюминия из твердого состояния в жидкое, при нагреве устройства для пропитки в печи выше температуры ликвидус алюминия.

Рис. 2. Схема устройства для пропитки пористого углеграфита:
1 – углеграфитовая заготовка; 2 – матричный сплав (в твердом состоянии); 3 – матричный сплав (в жидком состоянии); 4 – крышка; 5 – фиксирующий клин; 6 – пробка

Далее на устройство устанавливали крышку, через отверстие в крышке доливали минимальное рассчитанное количество матричного сплава, герметизировали устройство предварительно нагретой пробкой, в крышке. Затем холодным клином фиксировали пробку и размещали в нагретой печи при температуре 700 °С, с последующей изотермической выдержкой

в 20 минут. Нагрев композита в герметичном устройстве от 550 до 700 °С приводит к расчетным величинам давления расплава АК12 для пропитки АГ1500 до 5 МПа. При этом путь, пройденный металлом в поре углеграфита после вибровакuumирования на подготовительном этапе, сохраняется. На дальнейшем этапе пропитки давление в поре аккумулируется за счет термического расширения сплава алюминия и способствует его продвижению, что позволяет получить КМ с высокой степенью заполнения объема открытых пор пористой заготовки матричным сплавом.

Для дополнительной обработки алюминиевых сплавов применили компрессионное уплотнение к полуфабрикату КМ, полученному выше. Идея заключалась в термомеханическом воздействии на расплав алюминия в порах АГ1500 при давлении до 10 МПа за счет давления жидкого свинца в пресс-форме собственной конструкции при температуре 350–500 °С в течение 60 секунд с быстрым охлаждением. Такая обработка позволяет за короткое время нагреть металл в порах АГ1500 до температуры, при которой прочность сплава алюминия в порах углеграфита снижается и одновременно с этим повышается пластичность. При использовании всестороннего давления сплава свинца в пресс-форме появляется возможность уплотнить матричный сплав АК12 и модифицировать его поверхностный слой.

После термомеханической обработки образцы извлекались из пресс-формы с последующим охлаждением. Далее из полученных образцов были подготовлены образцы для тонких исследований. Полученные образцы исследовали методами сканирующей электронной микроскопии на Versa 3D. Для выявления в составе структуры композиционного материала карбида алюминия (Al_4C_3) проводили прогнозирующие расчеты по вероятному выделению в структуре тип фаз и их количества с помощью программного обеспечения Thermo-Calc [9]. Это позволило построить на границе раздела между углеграфитовым каркасом и алюминиевым матричным сплавом политермическое сечение фазовой диаграммы состояния.

Результаты и их обсуждение

С целью повышения точности определения состава фаз методом энергодисперсионного микроанализа исследования проводились с помощью электронно-ионного сканирующего микроскопа Versa 3D. Прибор совмещает воз-

возможности растрового электронного микроскопа и фокусированного ионного пучка в одной камере. С помощью электронного пучка формируется изображение выбранной области. Фокусированный ионный пучок (FIB), действуя как микроинструмент, позволяет углубленно изу-

чать внутреннюю структуру объекта. Это дает возможность, не ограничиваясь просмотром только поверхности, наблюдать его трехмерную структуру. Изображение исследуемого образца, полученное с помощью электронного пучка энергией 15 кВ, приведено на рис. 3.

Рис. 3. Микроструктура образца и качественное распределение элементов по линиям сканирования

Между фазами углерода и матричным сплавом АК12 видно, что в поре преобладает матричный сплав алюминия, свинец (не более 2 %), кремний, хром, никель и железо. Количество никеля на графике распределения элементов (рис. 4) только подтверждает его эффективное влияние на процесс получения композита, и при этом, за время пропитки, сульфат никеля полностью растворяется в матричном сплаве. Присутствие железа и хрома объясняется растворением при активном взаимодействии алюминия, в процессе пропитки, с приспособлением от всплывания, выполненным из стальной трубы (Сталь10) и никрома (проволока Н80Х20). Кремний присутствует в составе алюминиевого сплава АК12.

Количество обнаруженного свинца позволяет сказать, что время обработки давлением (60 с) и температура рекристаллизации (350–500 °С) достаточны, чтобы результативно вступить во взаимодействие с поверхностью алюминия. При этом появляется возможность получить модифицированную поверхностно-активным элементом (Pb) поверхность матричного сплава АК12, что положительно сказывается на антифрикционных характеристиках композитного материала (C – Al + 13 % Si + 2 % Pb) [8]. Кроме этого, такая термомеханическая обработка уплотняет матричный сплав в порах углерадита; результаты исследования представлены в табл. 1.

Таблица 1

Изменение веса углеграфитового каркаса

Образец углеграфитового каркаса	Исходный	После дегазации в солевом растворе	После пропитки	После уплотнения в пресс-форме
Вес, кг	$3,5 \times 10^{-3}$	$4,1 \times 10^{-3}$	$5,9 \times 10^{-3}$	$6,5 \times 10^{-3}$
Заполнение, %	—	17,1%	68,5	85,7

При одновременном воздействии температуры и давления в течение короткого времени в замкнутом объеме пресс-формы становится возможным уплотнить матричный сплав внутри углярафита, не повреждая пористый каркас.

Из построенного политермического сечения фазовой диаграммы состояния в программе Thermo-Calc на границе раздела между углярафитовой основой и алюминиевым матричным сплавом (рис. 4) с исходным заданным составом выявлено незначительное появление карбида алюминия Al_4C_3 , в пределах 0,2 % от всех

образуемых фаз. Количественный фазовый анализ стабильных фаз в сплаве на межфазной границе показан в табл. 2. Видно, что основным занимаемым элементом по массе является углерод, который остается в свободном состоянии. Образование карбида алюминия [9], возможно при температуре кристаллизации твердого расплава ниже 2100 °C (рис. 4, табл. 2), и можно сказать об отсутствии этой фазы при образовании других устойчивых соединений, в том числе карбида кремния SiC, что не противоречит утверждению авторов [4].

Рис. 4. Политермическое сечение фазовой диаграммы состояния на межфазной границе

Исследование методами сканирующей электронной микроскопии (рис. 4) косвенно подтверждает, что для образования фазы Al_4C_3 углерода на межфазной границе раздела между углярафитовой основой и алюминиевым матричным сплавом недостаточно. Для появления карбидной фазы Al_4C_3 необходима диффузия

углерода, которая требует достаточно высокой температуры и времени. Кратковременность температурно-силового воздействия при пропитке пор углярафита алюминием позволяет предположить появление на границе стабильных карбидов титана и хрома TiC , Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$ и SiC .

Таблица 2

Количественный фазовый анализ предполагаемого сплава на межфазной границе

Температура образования карбида, °C		2050	1050-1200	–	1250	2125
Стабильная фаза		AL4C3#1	BCC_A2#1	GRAPHITE#1	M3C2#1	SIC#1
Масса, г		2,215	0,048	9,9185	0,1028	1,1327
Состав фазы, массовая доля	Al	0,7497	0,17	0	0	0
	C	0,2503	7,533E-10	1	0,133448	0,29954
	Si	1,85E-05	1,922E-08	0	0	0,70045
	Cr	0	3,773E-09	0	0,8665518	0
	Ni	0	0,14	0	0	0
	Fe	0	0,0259	0	0	0
	Cu	0	0,6637	0	0	0

* Для расчетной системы массой 13,7 г.

Изучение линейного распределения элементов между фазами (рис. 3) выявило отсутствие следов химического взаимодействия между расплавом и углеграфитом. Алюминий, хром и кремний – полностью в составе пропитывающего матричного сплава, вероятность образования карбидов Al_4C_3 и SiC (до 0,2 и до 0,1 % от всех образуемых фаз соответственно, рис. 4). Отсутствие углерода, благодаря кратковременности воздействия невысокой температуры, обеспечивает возможность получения минимального количества карбидов на межфазной границе «углеграфит – алюминий».

Выводы

1. Проведенные исследования установили возможность получения композиционного материала углеграфит – сплав алюминия с модифицированной поверхностью в порах углеграфитового каркаса АГ-1500.

2. Экспериментально установлено, что одновременное воздействие температуры и давления позволяет уплотнить матричный сплав в порах углеграфита, без повреждения пористого углеграфитового каркаса.

3. Разработан способ, эффективно ограничивающий взаимодействие между матричным алюминиевым сплавом и углеграфитовым каркасом, позволяющий наносить защитное покрытие на внутреннюю поверхность пор.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Костиков, В. И. Композиционные материалы на основе алюминиевых сплавов, армированных углеродными волокнами / В. И. Костиков, А. Н. Варенков. – М.: Ин-термет Инжиниринг, 2000.
2. Molina J.M., Voytovych R., Louis E., Eustathopoulos N. The surface tension of liquid aluminium in high vacuum: The role of surface condition // International Journal of Adhesion & Adhesives. Vol. 27. 2007. 394–401.
3. Shin C.S., Huang J.C. Effect of temper, specimen orientation and test temperature on the tensile and fatigue properties of SiC particles reinforced PM 6061 Al alloy // International Journal of Fatigue. 2010. V. 32. № 10. P. 1573–1581.
4. Shi Z., Gu M., Liu J., Liu G., Lee J., Zhang D., Wu R. Interfacial reaction between the oxidized SiC particles and Al–Mg alloys // Chinese Science Bulletin. 2001. V. 46. № 23. P. 1948–1952.
5. Lee M., Choi Y., Sugio K., Matsugi K., Sasaki G. Effect of aluminum carbide on thermal conductivity of the unidirectional CF/Al composites fabricated by low pressure infiltration process // Composites Science and Technology. 2014. V. 97. P. 1–5.
6. Xia K., Lu C., Yang Y. Preparation of anti-oxidative SiC/SiO₂ coating on carbon fibers from vinyltriethoxysilane by sol-gel method // Applied Surface Science. 2013. V. 265. P. 603–609.
7. Исследование характера взаимодействия компонентов в композиционном материале из пористого углеграфитового каркаса, пропитанного силумином / В. А. Гулевский, О. В. Терзيمان, В. И. Антипов, Л. В. Виноградов, Н. А. Кидалов, А. Г. Колмаков // Перспективные материалы. – 2016. – № 2. – С. 57–63.
8. Bhattacharya V., Chattopadhyay K. Microstructure and wear behavior of aluminium alloys containing embedded nanoscaled lead dispersoids // Acta Mater. – 2004. – Vol. 52. – P. 2293–2304.
9. Особенности разработки композита углеграфит – сплав алюминия / В. А. Гулевский, С. Н. Цурихин, Н. Ю. Мирошкин, Н. В. Маркина, М. И. Попов // ВолГТУ: научный журнал № 4 (239) / ВолГТУ. – Волгоград, 2020. – С. 79–84.