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

ПОВЫШЕНИЕ ИНФИЛЬТРАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА ДЛЯ ПРОПИТКИ БЕЗАВТОКЛАВНЫМ СПОСОБОМ

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: lp@vstu.ru

Исследовано повышение эффективности безгазостатной пропитки пористого углеграфитового каркаса алюминиевым сплавам за счет нанесения тонких гальванически чистых металлических легирующих покрытий на поверхность пор углеграфитового образца электрохимическим способом. Показано, что предварительное нанесение таких покрытий, позволяет получить легирование особо чистыми элементами, увеличивая заполнение пор матричным расплавом при температуре пропитки (800 °С)

Ключевые слова: пропитка, алюминиевый сплав, углеграфит, углерод.

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

INCREASING THE INFILTRATION ABILITY OF ALUMINUM ALLOY FOR IMPREGNATION IN A NON-AUTOCLAVE METHOD

Volgograd State Technical University

An increase in the efficiency of gas-free impregnation of a porous carbon-graphite frame to aluminum alloys by applying thin electroplated metal alloying coatings to the surface of the pores of a carbon-graphite sample by electrochemical method is investigated. It is shown that the preliminary deposition of such coatings makes it possible to obtain alloying with highly pure elements, increasing the filling of pores with matrix melt at impregnation temperature (800 °C).

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

Интерес к композитам на основе пористого углеграфита пропитанного металлом вызван характеристиками, сочетающими достоинства углеродного материала (высокие антифрикционные характеристики, самосмаз-

ваемость, химическая стойкость, устойчивая работа при высоких температурах) со свойствами металлов (высокие показатели твердости, прочности, электропроводности и теплопроводности) [1].

Алюминиевая матрица способствует улучшению прочностных характеристик композиционного материала, такие композиционные материалы имеют высокие удельные характеристики по сравнению с пропитываемыми материалами на основе меди и сурьмы. При этом алюминиевая матрица обладает высокими показателями коррозионной стойкости во многих агрессивных средах [2]. Сочетание таких свойств делает алюминиевые сплавы очень перспективными в качестве матричных сплавов, для получения композиционных материалов пропиткой. Однако проблема получения таких композитов жидкофазными методами, связана с низкой смачиваемостью углерадита алюминиевыми сплавами, пропитка возможна при определенных условиях (1200 °C) [3].

Применение импортного дорогостоящего и энергозатратного автоклавного оборудования, не решает проблему многие годы. Иное решение заключается в легирование матричного сплава поверхностно активными элементами, в качестве которых являются элементы с низким значением поверхностного натяжения или металлы с низкой точкой плавления. При этом способом получения указанных композитов возможно применение высоких температур одновременно с большим давлением.

На кафедре «Машины и технология литейного производства» Волгоградского государственного технического университета разработан метод безавтоклавной пропитки, для применения которого подходит стандартное печное оборудование и доступная технологическая оснастка [4].

Цель данной работы состоит качества пропитываемого углерадита, за счет его предва-

рительной подготовки, в которую входит нанесение на внутреннюю поверхность пор легирующих особо чистых металлов (цинк, медь) гальваническим способом, а так же дополнительное уплотнение пропитанного алюминием углерадита – композиционного материала сплавом свинца в герметичной пресс форме при температуре 500 °C.

Материалы и оборудование

Для повышения качества пропитываемого углерадита безгазостатная технология была разделена на эффективные отдельные этапы. На первом этапе проводили предварительную подготовку углерадита, в ходе которой наносили гальванические покрытия на внутреннюю поверхность открытых пор и периметр образца. Приемлемыми с технологической точки зрения, являются медное и никелевое покрытия. Однако нанесение другого легирующего металла, например цинка или хрома, без одного из выше указанных покрытий уже затруднительно или невозможно. К примеру, для нанесения цинкового покрытия на углерадит, необходимо использовать высокие показатели силы тока (20–40 А/Дм²). А для уже покрытого медью или никелем углерадита эти показатели в пределах 0,5–2 А/Дм². Оптимальным решением стало нанесение максимально тонких покрытий, толщиной 5–10 мкм, с расчетом, чтобы они не влияли на значительное изменение параметров пропитки, а наоборот снижали краевой угол смачивания и интенсифицировали процесс. В качестве основного легирующего элемента был выбран цинк. Цинк обладает высоким коэффициентом теплового расширения (рис. 1),

Рис. 1. Коэффициент теплового расширения металлов [5]

максимальной жидкотекучестью и низкой температурой плавления ($419,5^{\circ}\text{C}$). Но при высокой температуре и доступе кислорода цинк окисляется, что приводит к значительному снижению усвоения легирующего элемента.

Решить эту «особенность» можно нанесением дополнительного тонкого «защитного» покрытия поверх цинка, например, слоя меди. В процессе пропитки цинк, имея низкую температуру плавления, расплавляется под слоем меди, увеличивая «стартовый сдвиг и продвижение» при инфильтрации матричного сплава в поры. Медное покрытие на технологичное время взаимодействия с окислительной атмосферой, ограничит контактирование матричного сплава с цинком до момента герметизации устройства.

Образец для пропитки был изготовлен из углеграфита АГ-1500 (открытая пористость 15 %) в виде куба с размером стороны 30 мм. Объем образца составлял 900 мм^3 , объем пор в нем – 135 мм^3 .

Перед нанесением покрытия, углеграфитовый каркас дегазировали в цинковом электролите и наносили цинковое покрытие. Это позволило заполнить открытые поры цинковым электролитом, при дальнейшей гальванизации получить слой легирующего металла на внутренней поверхности пор и на поверхности углеграфита, осуществить легирование чистыми элементами на межфазной границе углеграфит – матричный сплав. В качестве сплава для пропитки использовали сплав алюминия следующего состава, мас. %: Mg – 11,0; Zn – 6,0; Cu – 3,5; Al – остальное.

После нанесения слоя цинка, на образец на-

носили медное покрытие. По завершению формирования медного покрытия образец промывали в воде и высушивали. Затем подготовленный образец углеграфита с гальваническими покрытиями помещали в алундовый тигель объемом 100 мл, заполняли матричным сплавом алюминия идентичным матричному сплаву (Mg – 11,0; Zn – 6,0; Cu – 3,5; Al – остальное), при температуре (800°C), фиксировали заготовку углеграфита приспособлением от всплытия и устанавливали на вибростол.

Накрывали вакуумным колоколом, и проводили дегазацию заготовки с гальваническими покрытиями в матричном сплаве, совместно с вибрационной обработкой в течение 180 с. Такая обработка позволяет частично растворить тонкое медное и цинковое покрытие, и предварительно заполнить поры углеграфитового каркаса. После вибровakuумирования извлекали содержимое тигля, помещали в устройство безгазостатной пропитки, на поверхность закристаллизованного сплава алюминия заранее заполненного на 2/3 от объема, фиксировали приспособлением, исключающим всплытие углеграфита. Затем на устройство для пропитки устанавливали предварительно нагретую крышку и через заливочное отверстие в крышке доливали необходимое рассчитанное количество матричного сплава алюминия, герметизировали пробкой. Далее фиксировали пробку холодным клином и помещали устройство для пропитки в нагретую до 800°C печь с изотермической выдержкой в 20 минут при достижении заданной температуры.

Рис. 2. Изменение плотности и объема металлов при температуре плавления [6,7]

Объем расплава при фазовом переходе сплава алюминия из твердого состояния в жидкость увеличивается на 5,6– 6,1 % и создает давление в устройстве 2 МПа (рис. 2) [6,7]. Дальнейший нагрев содержимого в устройстве для пропитки от 577 до 800 °С приводит к расчетным величинам давления расплава алюминия в устройстве для пропитки с УГ от 2 до 3 МПа.

На каждом из рассмотренных этапов контролировали изменение веса углеграфитового образца (табл. 1)

Завершающим этапом изготовления композиционного материала было его дополнительное уплотнение сплавом свинца в пресс-форме при температуре 500 °С в течение 60 с. Подобная термомеханическая обработка позволяет уплотнить алюминиевый сплав в порах углеграфита и модифицировать поверхность матричного сплава свинцом, что положительно сказывается на антифрикционных характеристиках композиционного материала. Микроструктуру и химический (элементный) состав металлической матрицы в композиционном материале исследовали с помощью двухлучевого электронного сканирующего микроскопа Versa 3D при увеличении от 1000 до 24000× ускоряющем напряжении 20 кВ.

Результаты и их обсуждение

Задачей тонких гальванических покрытий на внутренних стенках пор углеграфита, является повышение смачиваемости углеграфитового каркаса сплавом алюминия, поэтому от-

дельное внимание уделили оценке плотности пропитки (заполнение пор металлом). Плотность пропитки оценивали по изменению массы образцов КМ. В табл. 1 приведено изменение массы образца углеграфита на этапах его подготовки и после пропитки матричным сплавом алюминия и уплотнении сплавом свинца. Исходная масса образца составляла $5,51 \times 10^{-3}$ кг, после дегазации в цинковом электролите ее значение увеличилось на 7,4 % и составило $5,92 \times 10^{-3}$ кг. После сушки углеграфитового образца масса уменьшилась до $5,79 \times 10^{-3}$ кг, что больше исходной величины на 5 %. Предположим, что в процессе сушки водная составляющая электролита испаряется, а другие компоненты электролита (соли металлов) остаются на внутренней поверхности пор и на периферии углеграфитового каркаса. После пропитки масса образца составила $8,96 \times 10^{-3}$ кг, что равно 62,6 % от исходной массы углеграфита и соответственно 54,5 % от массы, измеренной после предварительной подготовки и сушки образца. Далее технологическая операция уплотнения пропитанного образца увеличила массу углеграфита на 3,2 % относительно массы после пропитки и на 67,8% относительно исходной и составила $9,25 \times 10^{-3}$ кг. Эти показатели говорят о высоком качестве заполнения открытых пор углеграфита и эффективности тонких гальванических покрытий предварительно нанесенных на внутренние поверхности пор углеграфита.

Таблица 1

Изменение массы углеграфитового образца на этапах технологии его получения

Исходный вес, кг.	После дегазации в электролите, кг	После высушивания, кг.	После пропитки, кг.	После уплотнения свинцом, кг.
$5,51 \times 10^{-3}$	$5,92 \times 10^{-3}$	$5,79 \times 10^{-3}$	$8,96 \times 10^{-3}$	$9,25 \times 10^{-3}$

Изображение микроструктуры исследуемого образца, после пропитки сплавом алюминия и уплотнения сплавом свинца, показано (рис. 3) расположения анализируемых точек в срезе на поверхности металла заполненной поры.

Локальный анализ элементного состава сплава в поре (табл. 2) пропитанного композиционного материала свидетельствует о насыщении всеми компонентами, входящими в матричный сплав, а также о Pb и Ti.

Рис. 3. Определение локального элементного анализа

Количество магния в поре, заполненной матричным сплавом стабильно, и составляет 7.58 ат. % (точка 1) и несколько снижается к центру (точка 2, точка 4, точка 5), при этом вновь растет до 7.37 ат. % (точка 3). Распределение второго легирующего элемента (цинк) изменяется похожим образом. Медная составляющая в зонах исследования практически не меняется. Минимальное содержание свинца было обнаружено в точке 1, а в точке 3 свинец отсутствует. В остальных точках исследования

содержание свинца не превышает 1,5 % и уменьшается по мере продвижения матричного сплава (точка 2, 4, 5), что свидетельствует о том, что за короткое время (60 с) при одновременном воздействии температуры (500 °С) и давления, свинец взаимодействовал с поверхностью матричного сплава алюминия. Это позволило не только уплотнить пропитывающий сплав внутри пор композита, а также модифицировать его для повышения антифрикционных характеристик композиционного материала.

Таблица 2

Элементный состав заполненной поры

Точка исследования, №	Состав, ат. %					
	Al	Mg	Zn	Cu	Pb	Ti
1	83.95	7.58	4.56	3.53	0.12	0.26
2	84.30	6.79	3.92	3.37	1.46	0.16
3	84.55	7.37	4.31	3.45	-	0.32
4	84.62	6.86	3.74	3.28	1.32	0.18
5	84.95	6.63	3.85	3.25	1.17	0.15

Стоит отметить наличие соединений титана в пропитанном образце. В состав сплава, находящегося в поре, титан «пришел» из материала устройства для пропитки, поскольку в исходный сплав для пропитки его не вводили. Диффузионное взаимодействие жидкого алюминия (матричный сплав) и титана (материал устройства), ограничено наличием прочной оксидной пленки на поверхности титана. Однако в про-

цессе нагрева устройства для пропитки образуются локальные участки, где сплошность оксидной пленки нарушена из-за разности коэффициентов термического расширения окислов. На этих участках протекает взаимодействие алюминия и титана, а из-за разности химических потенциалов происходит переход атомов титана в алюминий с их дальнейшим растворением в алюминиевом расплаве.

Выводы

1. Нанесение тонких гальванических покрытий (цинк, медь) на внутреннюю поверхность пор и поверхность углеграфита позволяет повысить качество заполнения открытых пор матричным сплавом, что подтверждается повышением массы образца на 67,8 % после пропитки безавтоклавным способом.

2. Одновременное воздействие в технологии пропитки температуры и давления, позволило получить композиционные материалы углеграфит – сплав алюминия, экономно расходуя поверхностно активные элементы в виде гальванически нанесенных слоев (цинк, медь), снижая температуру пропитки.

3. Дополнительная термомеханическая обработка сплава алюминия в составе композиции позволяет провести технологическую операцию уплотнения с одновременным модифицированием поверхности матричного сплава свинцом до 1,5 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Тучинский, Л. И.* Композиционные материалы, получаемые методом пропитки / Л. И. Тучинский. – М. : Металлургия. – 1986. – 208 с.
2. *Берент, В. Я.* Перспективы использования металлоуглеродных контактных вставок для токосъема на железных дорогах России // Вестн. Науч. Исслед. Inst. Железнодорож. Транспорт (Вестн. ВНИИЖТ). – 76 (3). – 174–180 (2017).
3. Пропитка углеграфита металлическими сплавами : монография / В. А. Гулевский, В. И. Антипов, Л. В. Виноградов, Н. А. Кидалов, А. Г. Колмаков ; ВолгГТУ. – Волгоград, 2017. – 271 с.
4. Разработка метода безавтоклавной пропитки пористого графитированного углеродного материала литыми алюминиевыми сплавами / В. А. Гулевский, Л. В. Виноградов, В. И. Антипов, Н. Ю. Мирошкин, А. Г. Колмаков, В. И. Костиков, Ю. Е. Мухина, Е. Е. Баранов // Перспективы. Матер., № 10. – С. 73–79 (2018).
5. *Казанцев, Е. И.* Промышленные печи. Справочное руководство для расчетов и проектирования / Е. И. Казанцев. – М. : Металлургия, 1975.]
6. *Зиновьев, В. Е.* Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справ. изд. / В. Е. Зиновьев. – М. : Металлургия, 1989. – 384 с.]
7. *Френкель, Я. И.* Кинетическая теория жидкостей / Я. И. Френкель. – Л. : Наука, 1975. – 335 с.