

УДК 669.018.28

DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s6-39-44

О.И. Гришина¹, В.М. Серпова¹, А.Н. Жабин¹, Е.И. Курбаткина¹**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ВЕЛИЧИНУ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ КОМПОЗИЦИОННОМ МАТЕРИАЛЕ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ**

Представлены результаты экспериментальных исследований влияния различных режимов термической обработки (отжига) на величину удельной электропроводности в металлическом композиционном материале (МКМ) на основе алюминиевого сплава, армированного дискретными волокнами углерода. Показана проблема смачивания углеродных волокон жидким алюминием в процессе пропитки и предложены пути ее решения. Для проведения исследований изготовлены образцы металлического композиционного материала на основе алюминия по жидкофазной технологии с использованием метода принудительной пропитки. В работе также показано влияние объемной доли армирующего наполнителя на значение удельной электропроводности.

Ключевые слова: *металлический композиционный материал (МКМ), углеродные волокна, удельная электропроводность, термическая обработка.*

The article presents the experimental results analysis of the effect of different heat treatment (annealing) on the value of the conductivity of a composite material based on aluminum alloy reinforced with discrete carbon fibers. The problem of wetting of the carbon fibers by molten aluminum during infiltration and suggested ways to improve it was shown. Samples of aluminum metal matrix composite material using liquid-phase technology, such as the method of forced infiltration were prepared. Article also shows the influence of the volume fraction of the reinforcing filler to a value of conductivity.

Keywords: *metal matrix composite (MMC), carbon fibers, specific electrical conductivity, heat treatment.*

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

Возможность реализации проектов создания новой техники, определяющих уровень научно-технического прогресса общества, в значительной мере обусловлена наличием материалов, отвечающих условиям их работы в конструкциях.

В настоящее время в связи с постоянно растущими требованиями специалистов в области перспективной авиационной, космической, автомобильной, судостроительной техники, а также энергетики, металлургии, связи, геологоразведки к повышению рабочих характеристик материалов, создание новых материалов является одной из ключевых задач современного материаловедения [1–5].

Одним из эффективных путей решения этой задачи является разработка металлических композиционных материалов (МКМ), сочетающих в одном материале компоненты с различными физико-механическими свойствами, позволяющие получать материал, обладающий уникальными характеристиками (показателями). МКМ отличаются важной особенностью, присущей всем композиционным материалам (КМ) – их свойства можно изменять в широких пределах в зависимости от доли армирования. Таким образом, возможно конструирование материала, максимально соответствующего условиям эксплуатации, с требуемым

комплексом физико-механических свойств. Одним из представителей данного класса материалов является МКМ на основе алюминиевого сплава, армированного непрерывными или дискретными волокнами углерода [6–10].

Разработкой МКМ системы Al–C занимаются в ведущих странах мира, таких как США, Япония, Великобритания, Германия, Китай, Франция и Канада. Например, данный МКМ нашел применение в качестве антенны для космического телескопа Hubble, поскольку обладает низкой плотностью, высоким модулем упругости и низким температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) [11]. МКМ на основе алюминиевого сплава, армированного дискретными волокнами углерода, может быть использован в качестве специальных датчиков или образцов-свидетелей, способных накапливать информацию о внешнем воздействии на изделие, конструкцию или техническое средство, а также в качестве теплопроводящих оснований [12]. Использование МКМ системы Al–C позволяет в несколько раз увеличить срок службы изделий из него и мощность установок, в которых они применяются [13, 14].

Целью данной работы является определение объемной доли армирующей фазы в МКМ, исследование влияния объемного содержания армиру-

ющей фазы и термической обработки на электропроводность в МКМ системы Al–C.

Материалы и методы

Технология принудительной пропитки при постоянном давлении – один из наиболее перспективных техпроцессов получения КМ на основе алюминиевого сплава, армированного дискретными волокнами углерода. Он менее энергозатратен, чем твердофазные технологии и позволяет получать заготовки сложной геометрической формы с минимальной механической обработкой [15, 16].

Технологический процесс получения МКМ на основе алюминиевого сплава, армированного дискретными волокнами углерода, заключается в принудительной пропитке (рис. 1) алюминиевым сплавом пористой заготовки из дискретных углеродных волокон, полученной методом шликерного формования.

Технология пропитки при изготовлении композиционных материалов, армированных дискретными волокнами, осложняется дисперсностью упрочняющей фазы, а значит, сложностью каналов движения матричного расплава при заполнении. При этом возникают три проблемы:

- решающее значение при заполнении имеет смачиваемость поверхности упрочняющей фазы алюминиевым матричным расплавом;

- самопроизвольная пропитка может происходить при краевом угле смачивания $\theta < 30$ град, и чем меньше угол θ , тем легче осуществляется пропитка; при приближении угла смачивания θ к 90 град и далее требуется приложение внешнего давления;

- наличие большого числа центров кристаллизации приводит к объемному затвердеванию и возникновению рассеянной усадочной пористости [16].

Смачивание углеродных волокон жидким алюминием в процессе пропитки носит иммерсионный характер. Характер смачивания во многом зависит от условий протекания процессов взаимодействия на фазовых границах раздела системы. Существенное влияние на характер смачивания оказывает присутствие в системе углеродных волокон, представляющих собой один из компонентов системы. При иммерсионном смачивании растворение углеродного материала в жидкой фазе может оказывать влияние на величину теплоты смачивания.

При изучении смачивания принято различать равновесные и неравновесные углы смачивания. Краевой угол смачивания следует считать равновесным, если величина такого угла θ зависит только от термодинамических свойств системы, таких как поверхностное натяжение на границах раздела фаз, участвующих в смачивании. В случае отклонения системы от состояния термодинамического равновесия углы смачивания, измеренные в этих условиях, принято называть контактными [17].

В самом общем виде смачивание – это способность жидкости (в данном случае расплавленного алюминия) растекаться по твердой подложке (в данном случае по углероду). Эффект смачивания определяется соотношением свободных поверхностных энергий твердой, жидкой и газообразных фаз, находящихся в контакте. Свободная поверхностная энергия расплавленного металла может быть выражена через величины поверхностных энергий твердой и жидкой фаз, а также через значение краевого угла смачивания θ следующим образом:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cdot \cos\theta, \quad (1)$$

где индексы S, V и L относятся соответственно к твердой, газообразной и жидкой фазам.

Это соотношение иллюстрирует рис. 2.

Относительно смачивания углерода расплавами различных металлов в научно-технической литературе имеются противоречивые сведения, однако следует считать, что углерод хорошо смачивается расплавами переходных металлов. Из непереходных металлов потенциально могут смачивать углерод только такие сильные карбидообразователи, как алюминий и кремний. Многие переходные металлы хорошо смачивают карбиды [18, 19].

С точки зрения механики композиционных материалов величина прочности связи (т. е. степень взаимодействия элементов КМ) определяет условия перераспределения напряжений между волокнами при нагружении материала и, следовательно, величину прочности при межслойном сдвиге; с точки зрения теории процесса формирования композиции прочность связи может быть оценена через адгезионные свойства, т. е. через величину работы адгезии (работу, отнесенную к единице поверхности разрушаемого контактного соединения). В общем виде работа адгезии может быть вычислена по формуле:

$$W_{sl} = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - \gamma_{ls}. \quad (2)$$

Величина работы адгезии к углероду для некоторых жидких металлов приведена в табл. 1 [17].

На основании данных табл. 1 можно сделать следующие выводы:

- жидкий алюминий не смачивает углерод до 1000°C (рис. 3);

- алюминий в контакте с углеродом при температурах <1000°C образует стабильный карбид Al_4C_3 , в связи с чем краевой угол смачивания с течением времени может уменьшаться до <90 град [20].

Высокие температуры начала смачивания углеродных материалов алюминиевыми сплавами связаны с наличием на поверхности жидкого металла трудноудаляемых пленок оксида алюминия [21]. Для решения данной проблемы эффективным является применение метода принудительной пропитки, которая позволяет снизить температуру пропитки, при этом улучшить смачивание

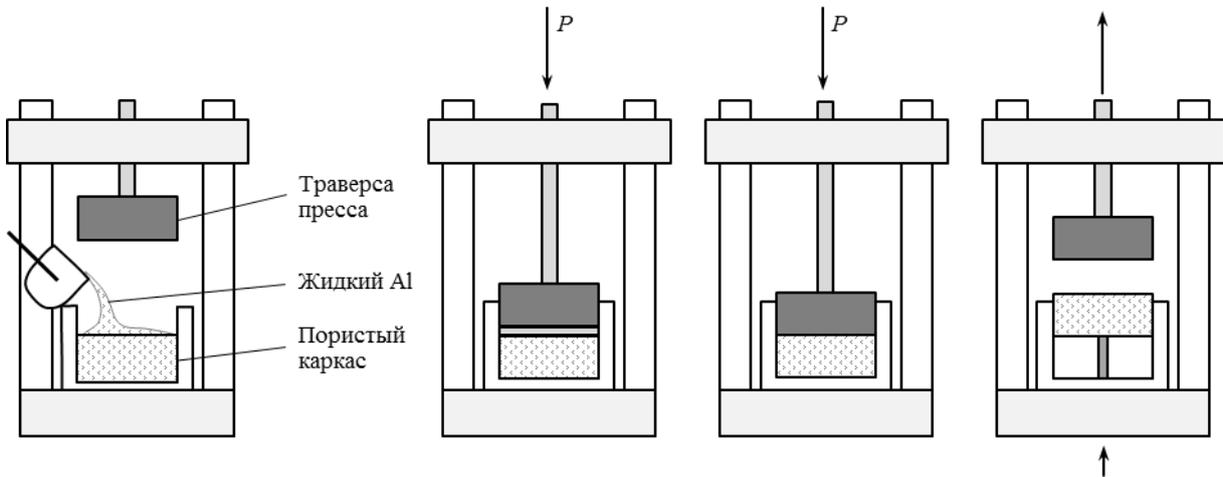


Рис. 1. Схема процесса принудительной пропитки алюминия пористого каркаса из дискретных углеродных волокон

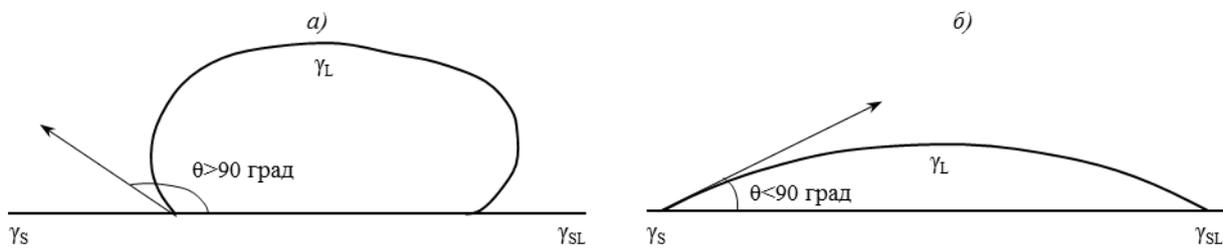


Рис. 2. Капля металлического расплава на углеродной подложке: а – отсутствие смачивания; б – смачивание

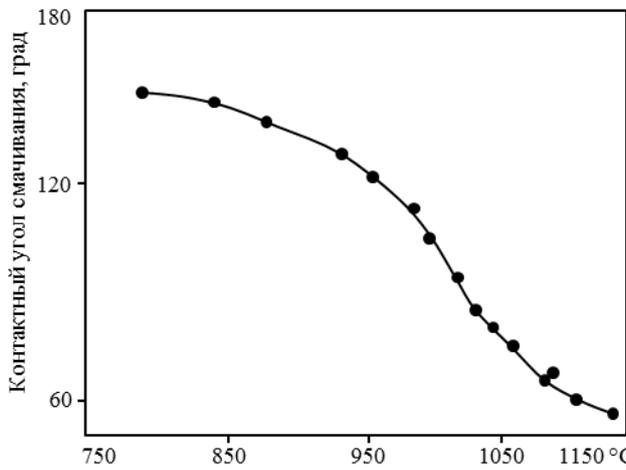


Рис. 3. Изменение контактного угла смачивания углерода алюминием в зависимости от температуры

Таблица 1

Величина поверхностной энергии и работы адгезии жидких металлов по отношению к углероду

Металл	Алмаз ($\gamma_{sv}=3760$ эрг/см ²)				Графит ($\gamma_{sv}=240$ эрг/см ²)			
	Температура, °С	γ_{LV}	γ_{SL}	W_{SL}	Температура, °С	γ_{LV}	γ_{SL}	W_{SL}
		эрг/см ²				эрг/см ²		
Медь	1150	1150	4700	210	1100	1300	3400	300
Серебро	1000	900	4210	450	980	920	3060	260
Олово	1500	500	4050	210	900	500	2860	40
Свинец	1000	400	3900	260	800	400	2700	100
Алюминий	800	850	4500	110	800	850	3180	70
Никель	1550	1700	2700*	1700	1550	1700	1470	2030
Кобальт	1550	1840	2900*	1840–2700*	1550	1840	1710	2530

* Вероятное значение.

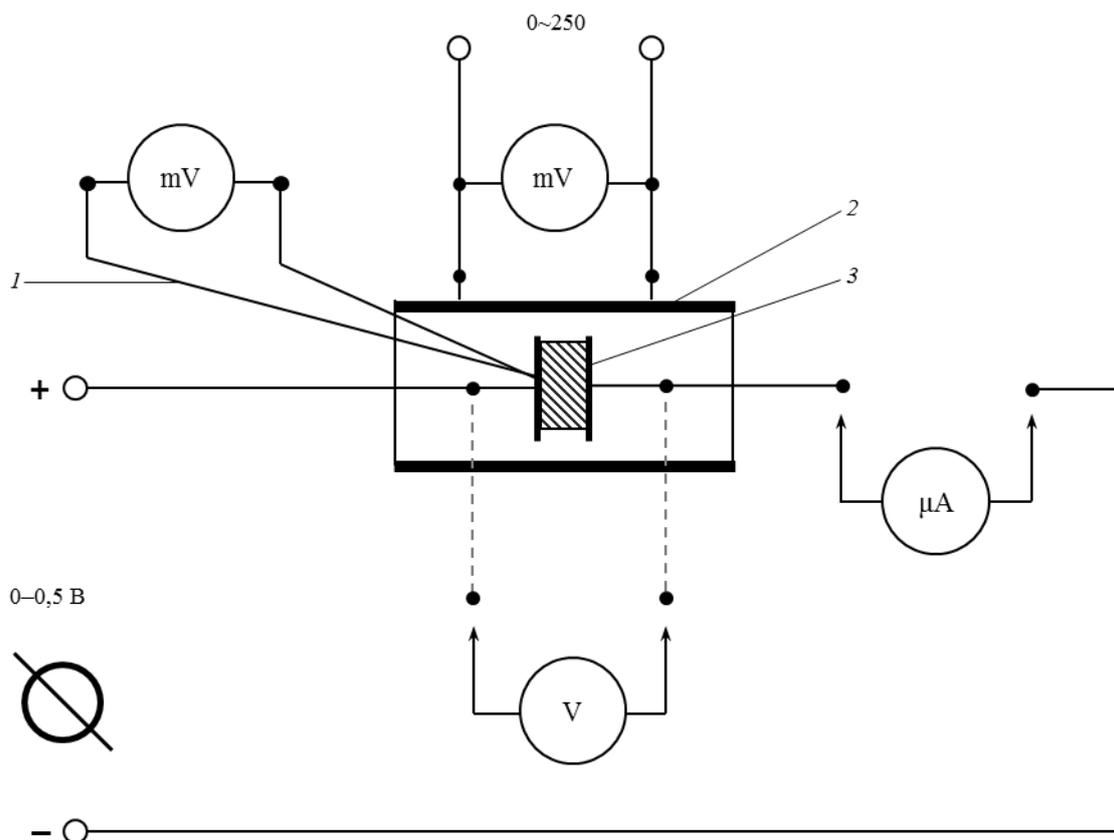


Рис. 4. Схема установки для определения удельной электропроводности полупроводниковых материалов: 1 – медьконстантановая термопара; 2 – нагреватель с регулируемым источником питания; 3 – образец

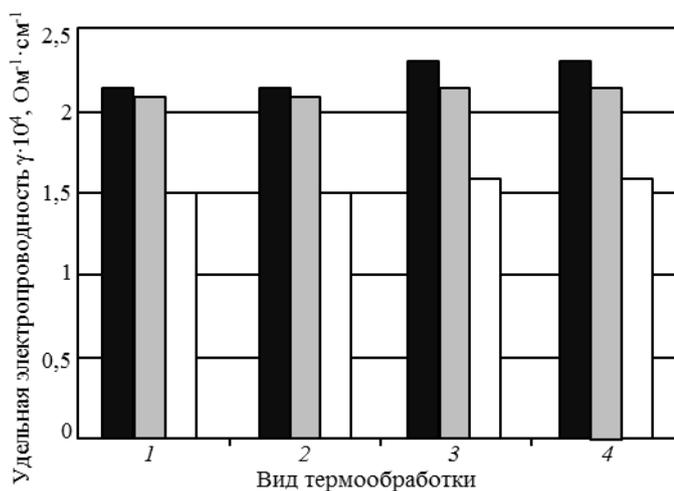


Рис. 5. Гистограмма зависимости удельной электропроводности от объемной доли армирующей фазы (14 (■); 24,50 (▣) и 34,40% (□)) и режима термообработки (ТО): 1 – без ТО; отжиг при температуре при 400°C в течение 30 (2), 60 (3) и 90 мин (4)

Таблица 2

Результаты исследования удельной электропроводности после термообработки (ТО) образцов по различным режимам отжига

Объемная доля армирующей фазы, %	Удельная электропроводность $\gamma \cdot 10^4, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ см}^{-1}$, после отжига при 400°C в течение, мин			
	Без ТО	30	60	90
14	2,13	2,15	2,30	2,32
24,5	2,07	2,08	2,13	2,14
34,4	1,50	1,51	1,58	1,59

в системе путем приложенного избыточного давления, которое обеспечивает высокую скорость проникновения расплава в межволоконное пространство, заполнение расплавом капилляров малого диаметра и получение монолитного материала.

Расчет удельной электропроводности осуществляли по закону Ома на основании измерений величины тока, проходящего через кристалл полупроводника толщиной h и площадью S . Схема установки приведена на рис. 4.

Образец располагался между электродами и помещался в нагревательное устройство. Напряжение, подаваемое на образец от источника постоянного тока, устанавливали в пределах 0–0,5 В. Для регистрации тока, проходящего через кристалл полупроводника, использовали микроамперметр. Измерение температуры осуществляли с помощью медьконстантановой термопары.

Важными параметрами, определяющими свойства КМ, являются объемное (V) и массовое ($V_{\text{мас}}$) содержание волокон. Связь между ними выражается формулами:

$$V = \frac{d_m V_{\text{мас}}}{d_n V_{\text{мас}} + (1 - V_{\text{мас}}) d_n} = \frac{V_{\text{мас}}}{V_{\text{мас}} + (1 - V_{\text{мас}}) \frac{d_n}{d_m}}, \quad (3)$$

$$V_{\text{мас}} = \frac{d_n V}{d_n V + (1 - V) d_m} = \frac{V}{V + (1 - V) \frac{d_m}{d_n}}. \quad (4)$$

Видно, что при пересчете массового содержания волокон в объемное (или наоборот) необходимо знать плотность наполнителя d_n (волокон) и матрицы d_m КМ.

Массовую долю армирующих волокон определяют исходя из массы КМ (исходного образца) $M_{\text{КМ}}$ и массы волокон после удаления матрицы M_n :

$$V_{\text{мас}} = \frac{M_n}{M_{\text{КМ}}}. \quad (5)$$

Для определения объемного содержания волокон V необходимо знать еще плотность композита $d_{\text{КМ}}$ и волокон d_n :

$$V = \frac{M_n / d_n}{M_{\text{КМ}} / d_{\text{КМ}}}. \quad (6)$$

Если известна плотность матрицы d_m , то можно определить объемное содержание пустот

$$V_n = \frac{M_n / d_n + (M_{\text{КМ}} - M_n) / d_m}{M_{\text{КМ}} / d_{\text{КМ}}}. \quad (7)$$

Объемное содержание дискретных волокон углерода в МКМ Al–C определяли с использованием весового метода по ГОСТ 18898–89 с предварительным растворением матрицы из КМ в соляной кислоте. Для этого образец МКМ взвешивался до и после растворения в соляной кислоте и по весовому процентному содержанию углерода и алюминия определялось объемное процентное содержание углеродного волокна.

Результаты

Для проведения исследования влияния объемного содержания армирующей фазы и термической обработки на удельную электропроводность изготовили образцы МКМ системы Al–C по жидкофазной технологии методом принудительной пропитки. В табл. 2 и на рис. 5 представлены результаты исследований.

Заключение

На основании проведенных экспериментальных исследований определено, что значение удельной электропроводности уменьшается при увеличении объемной доли армирующей фазы. Оптимальная продолжительность отжига составляет 1 ч. Прирост удельной электропроводности по сравнению с образцами, отожженными в течение 30 мин, составил в зависимости от объемной доли армирующей фазы 3–7%, что связано с аннигиляцией дефектов и частичным восстановлением структурного совершенства композиционного материала. Увеличение продолжительности отжига не приводит к значительному росту удельной электропроводности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
2. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России //Металлы Евразии. 2012. №3. С. 10–15.
3. Тарасов Ю.М., Антипов В.В. Новые материалы ВИАМ – для перспективной авиационной техники производства ОАО «ОАК» //Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 5–6.
4. Алюминиевые сплавы /В кн. История авиационного материаловедения. ВИАМ – 80 лет: годы и люди; Под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ. 2012. С. 143–156.
5. Милейко С.Т. Композиты и наноструктуры //Композиты и наноструктуры. 2009. №1. С. 6–37.
6. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении //Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
7. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Гращенков Д.В., Шавнев А.А., Няфкин А.Н. Металломатричные композиционные материалы на основе Al–SiC //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 373–380.

8. Каблов Е.Н., Гращенко Д.В., Щетанов Б.В., Шавнев А.А., Няфкин А.Н., Вдовин С.М., Нищев К.Н., Чибиркин В.В., Елисеев В.В., Эмих Л.А. Металлические композиционные материалы на основе Al-SiC для силовой электроники //Механика композиционных материалов и конструкций. 2012. Т. 2. №3. С. 359–368.
9. Карабасова Ю.С. Новые материалы. М.: МИСиС. 2002. 736 с.
10. Портной К.И., Салибеков С.Е., Светлов И.Л., Чубаров В.М. Структура и свойства композиционных материалов. М.: Машиностроение. 1979. 255 с.
11. Chawla N., Chawla K.K. Metal Matrix Composites. 2006. P. 99–123.
12. Абузин Ю.А. Функциональные металлические композиционные материалы и технологии в машиностроении //Материалы в машиностроении. 2010. №6 (69). С. 52–54.
13. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Балинова Ю.А. Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов //Труды ВИАМ. 2013. №2. Ст. 05 (viam-works.ru).
14. Костиков В.И., Варенков А.Н. Композиционные материалы на основе алюминиевых сплавов, армированных углеродными волокнами. М.: Интернет Инжиниринг. 2001. 528 с.
15. Hari Babu N., Zhongyun Fan, Eskin D.G. Application of external fields to technology of metalmatrixcomposite materials //TMS-2013 Annual Meeting Supplemental Proceedings. 2013. P. 1037–1044.
16. Ковтунов А.И., Мямин С.В. Исследование технологических и механических свойств слоистых титаноалюминиевых композиционных материалов, полученных жидкофазным способом //Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 9–12.
17. Костиков В.И., Антипов В.И., Кривцун В.М. и др. Исследование смачивания углеродных материалов расплавами металлических матриц /В сб. Композиционные материалы: сб. трудов. М.: Наука. 1981. С. 89–92.
18. Гончаренко Е.С., Трапезников А.В., Огородов Д.В. Литейные алюминиевые сплавы (к 100-летию со дня рождения М.Б. Альтмана) //Труды ВИАМ. 2014. №4. Ст. 02 (viam-works.ru).
19. Борисоглебский Ю.В., Галевский Г.В., Кулагин Н.М. Металлургия алюминия. Новосибирск: Наука. 1999. 437 с.
20. Каблов Е.Н., Чибиркин В.В., Вдовин С.М. Изготовление, свойства и применение теплоотводящих оснований из ММК Al-SiC в силовой электронике и преобразовательной технике //Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 20–22.
21. Saini V.K., Khan Z.A., Siddiquee A.N. Advancements in non-conventional machining of aluminum metal matrix composite materials //International Journal of Engineering Research & Technology. 2012. V. 1. №3. P. 2–13.